

**Al-MCM-41 DESTEKLİ
Fe-Zr KATALİZÖRLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Eda KOPRAMAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2010

ANKARA

Eda KOPRAMAN tarafından hazırlanan Al-MCM-41 DESTEKLİ Fe-Zr KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Sena YAŞYERLİ
Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Gülşen DOĞU
Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Sena YAŞYERLİ
Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Naime Aslı SEZGİ
Kimya Mühendisliği, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Tarih: 07/07/2010

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Eda KOPRAMAN

**Al-MCM-41 DESTEKLİ Fe-Zr KATALİZÖRLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)**

Eda KOPRAMAN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Temmuz 2010**

ÖZET

Birçok kimyasal proseste açığa çıkan H_2S gazı, asit yağmuruna sebep olan, bulunduğu prosesteki ekipmanlar için korozif, zehirli bir gazdır. H_2S gazı seçici katalitik oksidasyon ile yararlı bir ürün olan elementel kükürde dönüştürülebilir. Bu çalışmadaki amaç; H_2S ' ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyonu için yeni, aktif, kararlı ve seçici Al-MCM-41 destekli Fe ve/veya Zr içeren metal oksit katalizörlerin geliştirilmesidir.

Bu çalışmada, yüksek yüzey alanı, kontrol edilebilir gözenek yapısı ile dikkat çeken, mezogözenekli bir malzeme olan MCM-41 ("Mobil Composition of Matter") katalizör destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Çalışma kapsamında; Saf MCM-41 ve alüminyum içerikli MCM-41 malzemeleri hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Al-MCM-41 malzemelerinin hazırlanmasında iki farklı yöntem (Reçete-1 ve Reçete-2) uygulanmıştır. Hidrotermal sentez yöntemiyle yapısında farklı oranda Al içeren (Al/Si mol oranı:0,2 ve 0,05) Al-MCM-41 malzemelerinin sentezine Reçete-2 kullanılarak devam edilmiştir. Saf MCM-41 ve Al-MCM-41 (Al/Si mol oranı:0,1) malzemelerine, kütlece %15 metal içerecek şekilde emdirme yöntemi ile metal yüklemesi yapılarak Fe ve/veya Zr içeren katalizörler hazırlanmıştır. Ayrıca destek malzemesi kullanılmadan, kompleksleştirme metodu ile eşmolar oranda Fe ve Zr içeren karışık metal oksit katalizörü hazırlanmıştır. Sentezlenen

katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları (XRD, BET, EDS, SEM, XPS, TPR, FT-IR) yürütülmüştür. MCM-41 yapısındaki Al miktarı arttıkça yüzey alanlarının azaldığı ($1065\text{--}557\text{ m}^2/\text{g}$) görülmüştür. MCM-41 destek malzemesi ile hazırlanan Fe-Zr katalizörlerinin yüzey alanları, kompleksleştirme metodu ile hazırlanan Fe-Zr katalizörüne göre yaklaşık 10 kat fazla bulunmuştur. Reçete-2 ile hazırlanan Al-MCM-41 malzemesinde MCM-41 yapısına ait karakteristik pikler X-ışını kırınım desenlerinde gözlenmiştir. Al-MCM-41 destekli Fe ve/veya Zr içeren katalizörlerin XRD analizlerinde, Fe tek başına bulunduğu durumda Fe_2O_3 pikleri gözlemlenirken, tekli Zr veya Fe-Zr katalizörlerinde Fe ve Zr'a ait pikler gözlenmemiştir. Al-MCM-41 katalizörleri ve Fe-Zr içeren katalizörler için yapılan EDS analizi sonuçlarının, sentez çözeltisindeki metal oranları ile tutarlı olduğu görülmüştür.

Bilim Kodu : 912.1.080
Anahtar Kelimeler : Fe, Zr, MCM-41, Al-MCM-41, H_2S seçici oksidasyonu
Sayfa Adedi : 127
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Sena YAŞYERLİ

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Al-MCM-41 SUPPORTED
Fe-Zr CATALYSTS**

(M.Sc. Thesis)

Eda KOPRAMAN

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

July 2010

ABSTRACT

The H₂S gas which releases in many chemical processes is poisonous, causes acid rain and corrosive to the equipment in the process. H₂S gas can be converted to elemental sulfur which is a useful product by selective catalytic oxidation. The aim of this study is development of a new, active, stable and selective Al-MCM-41 supported, Fe and/or Zr containing metal oxide catalysts for selective catalytic oxidation of H₂S to elemental sulfur.

In this study, the mesoporous material MCM-41 ("Mobil Composition of Matter") is used as a catalyst support material for its high surface area, controllable pore structure. Pure MCM-41 and aluminum containing MCM-41 materials were synthesized by hydrothermal method. Two different methods (Prescription-1 and Prescription-2) were applied for preparation of Al-MCM-41 material. For catalysts having different ratios of Al (Al / Si mole ratio: 0,2 and 0,05) in its structure, prescription-2 was used for hydrothermal synthesis of Al-MCM-41 material. Fe and / or Zr containing catalysts were prepared by impregnation method with loading metal by weight 15% to pure MCM-41 and Al-MCM-41 (Al / Si mole ratio: 0,1) materials. Moreover, Fe and Zr containing metal oxide catalysts were prepared by complex method without the use of support materials. Characterization studies (XRD, BET, EDS, SEM, XPS, TPR, FT-IR) were performed in order to determine the structural and the physical

properties of synthesized catalysts. It is observed that, increment in the amount of Al in the MCM-41 structure, reduces surface area (1157-647 m²/g). Surface area of Fe-Zr catalysts which were prepared by MCM-41 support material approximately 10 times more than Fe-Zr catalysts prepared with complex method. In X-ray diffraction patterns of Al-MCM-41 materials which were prepared with Prescription-2, the characteristic peaks of MCM-41 structure were observed. In the XRD analysis of Al-MCM-41 supported catalysts, Fe₂O₃ peaks were observed when only Fe was present in the structure. However, the peaks of Fe and Zr were not observed when Zr alone or both Fe and Zr presence in the structure of Al-MCM-41 supported catalysts. The results of the EDS analysis for Al-MCM-41 catalysts and Fe-Zr containing catalysts was found to be consistent with the metal ratio of the synthesis solution.

Science Code : 912.1.080

Key Words : Fe, Zr, MCM-41, Al-MCM-41, selective oxidation of H₂S

Page Number : 127

Adviser : Assoc. Prof.Dr. Sena YAŞYERLİ

TEŞEKKÜR

Bu çalışma konusunu bana öneren, çalışmalarım boyunca değerli bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren, yoğun çalışma hayatımla beraber tez çalışmalarımı yürütürken bana büyük sabır gösteren tez danışmanım Sayın Doç.Dr. Sena YAŞYERLİ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bana tez çalışmam boyunca destek veren, karakterizasyon çalışmalarında büyük emek harcayan Özge AKTAŞ'a, kompleksleştirme yöntemiyle yapılan sentezlerimde sabırla bana yardımcı olan Arş. Grv. Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU' ya, yine deneylerim sırasında yardımını esirgemeyen Arş. Grv. Hüseyin ARBAĞ'a teşekkürü bir borç bilirim. Kinetik laboratuvarında bana gösterdikleri sabır, anlayış ve destek için arkadaşlarım Nalan ÖZBAY'a ve Esra SARIER'e teşekkürlerimi sunarım.

Yoğun doktora çalışmasına rağmen, tez çalışmamın tüm aşamasında benim yanımda olan, sabır ve anlayışla benden desteğini esirgemeyen, hayat arkadaşım Arş. Grv. Yağmur KOPRAMAN'a teşekkürü bir borç birlim.

Çalışma hayatım sebebiyle yarım bıraktığım yüksek lisans çalışmamı tamamlamam için beni yönlendiren, bugünlere gelmemde yardımını ve desteğini esirgemeyen, varlığı ile bana güç veren canım annem Fadime GÖRGÜLÜ' ye ve babam Sadık GÖRGÜLÜ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım. Yorulduğum zamanlarda bana varlığı ile neşe veren ailemizin en küçük üyesi yeğenim Derya GÖRGÜLÜ'ye ve benden desteğini esirgemeyen abim Deniz GÖRGÜLÜ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Kimya Mühendisi olmamda emeği geçen tüm Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyeleri ile deneylerim sırasında yardımcı olan Kimya Mühendisliği Kimya Laboratuvarı çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	5
2.1. M41S Ailesi, MCM-41 ve Metal İçerikli MCM-41 Malzemelerinin Sentezi	5
2.2. H ₂ S'ün Seçici Oksidasyonunda Kullanılan Metal Oksit Katalizörler.....	15
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	22
3.1. Katalizör Sentezi Çalışmaları.....	22
3.1.1. Saf MCM-41'in hidrotermal yöntemle sentezi.....	22
3.1.2. Al-MCM-41'in doğrudan hidrotermal yöntemle sentezi.....	27
3.1.3. Emdirme yöntemi ile Fe-Zr içerikli MCM-41 destekli katalizörlerin sentezi.....	33
3.1.4. Kompleksleştirme yöntemi ile metal oksit sentezi	36
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları	40
3.2.1. X-Işını Kırınımı Difraktometrisi (XRD, X-Ray Diffraction).....	40

Sayfa

3.2.2. BET (Brunauer, Emmett, Teller) yüzey alanı.....	41
3.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	43
3.2.4. Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi (EDS).....	43
3.2.5. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	43
3.2.6. Fourier Transform Infrared Spectrometresi (FT-IR)	44
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER	46
4.1. Saf MCM-41 Katalizörlerinin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları	46
4.2. Al-MCM-41 Katalizörlerinin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları	51
4.2.1. Reçete-1 ile hazırlanan E-Al-MCM-41 katalizörlerinin sentez ve karakterizasyon sonuçları	52
4.2.2. Reçete-2 ile hazırlanan Y-Al-MCM-41 katalizörlerinin sentez ve karakterizasyon sonuçları	59
4.3. Emdirme Yöntemiyle Hazırlanan Fe-Zr İçerikli Al-MCM-41 Destekli Katalizörlerin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları	67
4.4. Kompleksleştirme Yöntemiyle Hazırlanan Fe-Zr İçerikli Destek Malzemesiz Katalizörlerin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları	80
4.5. Fe-Zr Katalizörlerinin FT-IR Analizleri.....	86
4.6. Sonuçlar.....	90
KAYNAKLAR	92
EKLER	98
EK-1. Y-Al(0,1)-MCM-41-1 ve Y-Al(0,1)-MCM-41-2 malzemelerine ait XRD grafikleri	99
EK-2. Al(0,1)-MCM-41 numunesine ait sentez çözeltisine konan Al kaynağı miktarının hesaplanması.....	100
EK-3. Emdirme metodu ile hazırlanan Fe-Zr@MCM-41-5 katalizörünün hazırlanmasında sentez çözeltisine ilave edilen Fe ve Zr kaynaklarının kütlelerinin hesaplanması	101
EK-4. Emdirme metodu ile hazırlanan Fe@Y-Al(0,1)-MCM-41-3 katalizörünün hazırlanmasında sentez çözeltisine ilave edilen Fe kaynağının kütlelerinin hesaplanması	102

Sayfa

EK-5.	Kompleksleştirme metodu kullanılarak Fe-Zr metal oksit katalizörlerinin hazırlanmasında sentez çözeltisine ilave edilen metal kaynaklarının kütesinin hesaplanması	103
EK-6.	Hazırlanan katalizörlerin EDS sonuçları	104
EK-7.	Hazırlanan katalizörlerin BET analiz verileri	110
EK-8.	Fe ₂ O ₃ için XRD literatür verisi	124
EK-9.	Hazırlanan katalizörlerin SEM fotoğrafları	125
EK-10.	NIST XPS database.....	126
ÖZGEÇMİŞ		127

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Saf MCM-41'in hidrotermal sentesindeki kullanılan kimyasal maddeler	23
Çizelge 3.2. Reçete-1 ile Al-MCM-41 hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler	27
Çizelge 3.3. Reçete-2 ile Al-MCM-41 hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler	30
Çizelge 3.4. Emdirme yöntemi ile Fe-Zr@MCM-41-5'in hidrotermal sentezinde kullanılan kimyasal maddeler	33
Çizelge 3.5. Emdirme yöntemi ile Metal@Al-MCM-41'in hidrotermal sentezinde kullanılan kimyasal maddeler	34
Çizelge 3.6. Sentezlenen katalizörler ve yapılan karakterizasyon çalışmaları.....	45
Çizelge 4.1. Sentezlenen MCM-41 malzemelerinin XRD ve d (Å) değerleri	47
Çizelge 4.2. Sentezlenen Saf MCM-41 malzemelerinin BET sonuçları	48
Çizelge 4.3. Reçete-1 ile hazırlanan farklı Al/Si oranlarındaki malzemeler	52
Çizelge 4.4. Reçete-2 ile hazırlanan farklı Al/Si oranlarındaki malzemeler	52
Çizelge 4.5. Reçete-1 ile hazırlanan E-Al-MCM-41 katalizörlerinin EDS sonuçları	55
Çizelge 4.6. Reçete-1 ile hazırlanmış E-Al-MCM-41 katalizörlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	58
Çizelge 4.7. Y-Al(0,1)-MCM-41-3 numunesine ait XRD analizi ve d-değerleri	61
Çizelge 4.8. Reçete-2 ile hazırlanan Y-Al-MCM-41 katalizörlerinin EDS sonuçları	61
Çizelge 4.9. Reçete-2 ile hazırlanmış Y-Al-MCM-41 katalizörlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	65

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.10. Emdirme yöntemiyle hazırlanan Fe-Zr@MCM-41-5 Fe-Zr@Y-Al(0,1)-MCM-41-3 numunelerine ait XRD ve d-değeri sonuçları	69
Çizelge 4.11. Emdirme yöntemiyle hazırlanan Fe@Y-Al(0,1)-MCM-41-3 numunesine ait XRD ve d-değeri sonuçları.....	69
Çizelge 4.12. Emdirme yöntemiyle hazırlanan Metal@Y-Al(0,1)-MCM-41-3 katalizörlerinin EDS sonuçları	70
Çizelge 4.13. Emdirme yöntemiyle hazırlanan Fe-Zr içerikli MCM-41 destekli katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	74
Çizelge 4.14. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr@MCM-41-5 katalizörüne ait XPS analizi sonuçlarının literatür verileri ile karşılaştırılması.....	77
Çizelge 4.15. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr@Al(0,1)-MCM-41-3 katalizörüne ait XPS analizi sonuçlarının literatür verileri ile karşılaştırılması.....	78
Çizelge 4.16. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr içerikli MCM-41 destekli katalizörlerin TPR analizi sonuçları.....	79
Çizelge 4.17. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Fe-Zr-4 numunesine ait XRD ve d-değeri sonuçları.....	82
Çizelge 4.18. Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr içerikli katalizörlerin EDS sonuçları.....	82
Çizelge 4.19. Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr içerikli katalizörlerin BET (tek nokta yüzey alanı) sonuçları.....	83
Çizelge 4.20. Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr-4 katalizörüne ait XPS analizi sonuçlarının literatür verileri ile karşılaştırılması.....	85
Çizelge 4.21. Destekli ve desteksiz Fe-Zr katalizörlerinin FT-IR spektrumundaki dalga boyu değerleri	87
Çizelge 4.22. Destekli ve desteksiz Fe-Zr katalizörlerinin özelliklerinin karşılaştırılması.....	91

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1.	Saf MCM-41'in sentez basamaklarının şematik gösterimi 26
Şekil 3.2.	Reçete-1 ile hazırlanan Al - MCM-41'in sentez basamaklarının şematik gösterimi 29
Şekil 3.3.	Reçete-2 ile hazırlanan Al - MCM-41'in sentez basamaklarının şematik gösterimi 32
Şekil 3.4.	Fe-Zr@MCM-41'in sentez basamaklarının şematik gösterimi 35
Şekil 3.5.	Metal@Y-Al(0,1)-MCM-41-3'ün sentez basamaklarının şematik gösterimi..... 37
Şekil 3.6.	Kompleksleştirme metodu ile Fe-Zr metal oksit sentez basamaklarının şematik gösterimi 39
Şekil 3.7.	Hazırlanan katalizörlerin isimlendirilmesi ile ilgili açıklama 44
Şekil 4.1.	Aynı şartlarda hazırlanan saf MCM-41 malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri 47
Şekil 4.2.	MCM-41-5 numunesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi..... 49
Şekil 4.3.	MCM-41-5 malzemesinin, a) BJH adsorpsiyon yöntemi ile belirlenen gözenek çapı dağılımı..... 50 b) BJH desorpsiyon yöntemi ile belirlenen gözenek çapı dağılımı..... 50
Şekil 4.4.	Reçete-1 ile aynı şartlarda hazırlanan Al-MCM-41 (Al/Si=0,1) katalizörlerinin X-ışını kırınım deseleri 53
Şekil 4.5.	Reçete-1 ile değişik Al/Si oranlarında sentezlenen Al-MCM-41 katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri 54
Şekil 4.6.	E-Al(0,1)-MCM-41-3 numunesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi 56

Şekil	Sayfa
Şekil 4.7.	E-Al(0,1)-MCM-41-3 numunesinin, a) BJH adsorpsiyon yöntemi ile belirlenen gözenek çapı dağılımı..... 57 b) BJH desorpsiyon yöntemi ile belirlenen gözenek çapı dağılımı..... 57
Şekil 4.8.	Reçete-2 ile değişik Al/Si oranlarında sentezlenen Al-MCM-41 katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri 60
Şekil 4.9.	Reçete-2 ile sentezlenen Al-MCM-41 katalizörlerinin 77 K'de adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi..... 63
Şekil 4.10.	Reçete-2 ile sentezlenen Al-MCM-41 katalizörlerinin, a) BJH adsorpsiyon yöntemine göre gözenek çap dağılımı 64 b) BJH desorpsiyon yöntemine göre gözenek çap dağılımı 64
Şekil 4.11.	Emdirme yöntemiyle hazırlanan Fe-Zr içerikli MCM-41 destekli katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri 68
Şekil 4.12.	Emdirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr içerikli MCM-41 ve Al-MCM-41 destekli katalizörlerin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi 72
Şekil 4.13.	Emdirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr içerikli MCM-41 ve Al-MCM-41 destekli katalizörlerinin, a) BJH yöntemine göre adsorpsiyon gözenek çapı dağılımı 73 b) BJH yöntemine göre desorpsiyon gözenek çapı dağılımı 73
Şekil 4.14.	Emdirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr@MCM-41-5 katalizörüne ait Ar ⁺ iyon bombardımanı öncesi XPS grafiği. 76
Şekil 4.15.	Emdirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr@Al(0,1)-MCM-41-3 katalizörüne ait Ar ⁺ iyon bombardımanı öncesi XPS grafiği 78
Şekil 4.16.	Emdirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr içerikli MCM-41 destekli katalizörlerinin TPR grafikleri 80
Şekil 4.17.	Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr içerikli destek malzemesiz katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri 81
Şekil 4.18.	Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr-4 katalizörüne ait Ar ⁺ iyon bombardımanı öncesi XPS grafiği 84
Şekil 4.19.	Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr-4 katalizörünün TPR grafiği 85

Şekil	Sayfa
Şekil 4.20.	Fe-Zr içelikli katalizörlerin ve destek malzemelerinin FT-IR absorpsiyon spektrumları..... 88
Şekil 4.21.	Fe-Zr içelikli katalizörlerin piridin adsorpsiyon spektrumları 89

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. a) MCM-41, b) MCM-48, c) MCM-50'ye ait yapısal gösterim	6
Resim 3.1. Saf MCM-41 sentezinde berraklaşan CTMABr çözeltisi	23
Resim 3.2. Saf MCM-41 sentezinde CTMABr çözeltisine sodyum silikat ilavesi ile elde edilen karışım	24
Resim 3.3. Saf MCM-41 sentezinde pH ayarlaması.....	24
Resim 3.4. Saf MCM-41 sentezinde yıkama işleminde kullanılan filtrasyon sistemi	25
Resim 3.5. Saf MCM-41 sentezinde kalsinasyon işlemi	25
Resim 3.6. Al-MCM-41 sentezinde Al kaynağının ilave edilmesi.....	28
Resim 3.7. Fe-Zr sentezinde metal tuzu ve sitrik asit çözeltisi karışımı	38
Resim 3.8. Fe-Zr metal oksit sentezinde oluşan katı	38
Resim 3.9. Fe-Zr metal oksit katalizör sentezinde kalsinasyon sonrası numune	39
Resim 3.10. Quantachrome Monosorb model sorptometre cihazına ait görünüm.....	42
Resim 4.1. MCM-41-5 malzemesinin SEM fotoğrafı (10 000 büyütme).....	51
Resim 4.2. a) E-Al(0,05)-MCM-41, b) E-Al(0,1)-MCM-41 numunelerine ait SEM fotoğrafları (5 000 büyütme).....	59
Resim 4.3. Reçete-2 ile sentezlenen Y-Al-MCM-41 numunelerinin SEM fotoğrafları.....	66
Resim 4.4. Emdirme yöntemiyle hazırlanan Fe-Zr içerikli MCM-41 destekli katalizörlerin SEM fotoğrafı	75
Resim 4.5. Fe-Zr-4 katalizörünün SEM fotoğrafı (200 büyütme).....	83

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

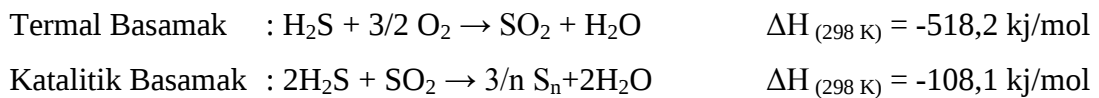
Simgeler	Açıklama
ΔH	Reaksiyon entalpisi, kJ/mol
λ	X-ışını dalga boyu, Å
θ	Kırınım açısı
L	Kristalin partikül boyutu, nm
B	Maksimum pikin şiddetinin yarısındaki 2θ genişliği, radyan. FWHM (“Full Width at Half Maximum”)
Kısaltmalar	Açıklama
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
CTMABr	Setiltrimetil amonyum bromür
E	Al-MCM-41 sentezinde uygulanan Reçete-1
EDS	Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectrometry
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TEOS	Tetraetil ortosilikat
TPR	Sıcaklık programlı indirgeme
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınım difraktometrisi
Y	Al-MCM-41 sentezinde uygulanan Reçete-2

1. GİRİŞ

Çevre açısından tehlikeli olan H₂S gazı, doğal gaz, zift ve kömür gazlaştırılması, ağır yağların hidrosülfürizasyonu gibi birçok kimyasal proste açığa çıkmaktadır. H₂S gazının bulunduğu proste ekiplar için korozif etkisi vardır ve insan sağlığı için toksik özellik göstermektedir. Asit yağmurlarına da neden olan H₂S gazının atmosfere verilmeden, uygun yöntemler kullanılarak uzaklaştırılması gerekmektedir. H₂S gazından, katalitik prosesler yardımı ile ekonomik değeri olan elementel kükürt elde edilmektedir. Doğada elementleri veya bileşikleri halinde bulunabilen kükürt endüstride geniş kullanım alanına sahiptir.

“Claus Prosesi” H₂S gazından elementel kükürt elde edilen prosesdir. H₂S oksidasyonu ve katalitik reaksiyon olmak üzere iki basamaktan oluşur. Claus Prosesi’nde öncelikle, proses gazında bulunan H₂S gazı potasyum karbonat veya etanolamin kullanılarak gaz akımından ayrılır. Termal basamak olarak da adlandırılan birinci basamakta, proses gazından ayrılan H₂S gazı, hava (O₂) ile alev bekine gönderilir. Birleştirilen gaz akımı yakma ünitesine geçer ve burada çok yüksek sıcaklıkta reaksiyona girer. Reaksiyon sonucunda hidrojen sülfürün 1/3’ ü yanar. Katalitik basamakta; termal basamakta reaksiyona girmeyen proses gazı ve oluşan yanma ürünleri, yüksek basınçlı buhar üretilerek sıcaklığın 640 K’e düştüğü atık ısı geri kazanım kazanına girer. Soğumuş gaz akımı sıcaklığın 500 K’in altına düştüğü kükürt kondansatörüne girer. Bu basamakta, H₂S gazı ile termal basamakta oluşan SO₂ gazı tepkimeye girerek elementel kükürt ve su buharı oluşturur. Element halindeki kükürt buharı yoğunlaşır ve elementel kükürt sıvı fazda bir toplama kabında toplanır [1].

“Claus” prosesinde gerçekleşen reaksiyonlar:



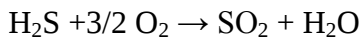
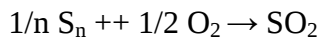
Proseste katalitik basamaktaki sınırlamalardan dolayı yüksek dönüşüm elde edilememektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalar, tek basamakta gerçekleşen H_2S 'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyonu reaksiyonunda yoğunlaşmıştır. Seçici katalitik oksidasyonu reaksiyonunda H_2S ve O_2 reaksiyona girerek elementel kükürt ve su buharı oluşturur.

Tek Basamak oksidasyonu reaksiyonu:



Ancak bu yöntemde, oluşan kükürdün oksitlenerek SO_2 gazı oluşturması veya H_2S gazının oksitlenerek SO_2 gazı oluşturması gibi istenmeyen yan reaksiyonlar da gerçekleşebilmektedir.

Yan reaksiyonlar:



Seçici oksidasyon reaksiyonları, istenilen ürünün verimini artıracak, istenilmeyen ürünleri azaltacak yönde katalizörler kullanılarak gerçekleşen reaksiyonlardır [2]. Bunun için, H_2S 'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyonunda yüksek dönüşüm ve seçicilik sağlayacak metal oksit katalizörler üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmada amaç; H_2S 'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyonu için dönüşümü yüksek, aktif, kararlı ve düşük maliyetli tekli / karışık metal oksit katalizörlerin geliştirilmesidir.

Metal oksitler tek başlarına kullanılabildiği gibi aktivitelerinin artırılması için, karışımlar halinde de kullanılabilir. Metal oksitlerin kullanılması sırasında, sinterleşme, buharlaşma, gözenek tıkanması ve kapasite kaybı gibi olumsuzluklarla karşılaşılabilir. Bu olumsuzlukların giderilmesi amacıyla çeşitli destek malzemeler ve değişik hazırlama yöntemleri kullanılmaktadır (yaş emdirme, mekanik karıştırma, ısıtma, beraber çöktürme vb.). Destek malzemelerin kullanılmasıdaki temel amaç geniş bir yüzey alanı sağlamak ve katalizörün fiziksel ve mekanik özelliklerini

geliştirmektir. Katalizör hazırlama yöntemlerini seçerken dikkat edilmesi gereken konu aktif fazın destek malzemesi üzerine dağılma kapasitesidir. Sentez yönteminde aktif fazın destek malzemesinin yüzeyine mümkün olduğu kadar düzenli, ince tanecikler halinde dağılması ve etkin bir şekilde ulaşılabilir olması büyük önem taşımaktadır. Ayrıca yöntemin kolay uygulanabilir ve ucuz olması da önemlidir.

Bu çalışmada yüksek yüzey alanı, kontrol edilebilir gözenek yapısı ve termal kararlılığı ile dikkat çeken MCM-41 (“Mobil Composition of Matter”) katalizör destek malzemesi olarak kullanılmıştır. MCM-41 1992 yılında Mobil Araştırma ve Geliştirme Ortaklığı araştırma grubu tarafından sentezlenen M41S ailesinden bir mezogözenekli malzemedir. MCM-41 tek boyutlu ve hekzagonal (altıgen) gözenek yapısına sahiptir. M41S ailesinden olan MCM-48 üç boyutlu ve kübik gözenek yapısına sahip, MCM-50 ise yüksek sıcaklıkta kararsız ve tabakalı (lamelar) bir gözenek yapısına sahiptir [3]. Bu malzemeler silika esaslı yapılar olup katalitik aktiviteleri düşüktür. Çeşitli elementler kullanılarak, silika yapısının modifikasyonu ile katalitik aktiviteleri yükseltilebilmektedir [4]. Bu modifikasyon çeşitli yöntemlerle yapılmaktadır. Bunlardan bir tanesi metal kaynağının doğrudan sentez çözeltisine katılması ile modifiye edici elementin yapıya bağlanmasıdır. Çalışmalarda kullanılan diğer bir yöntem ise gözenekli bir taşıyıcının, bir veya daha fazla metal bileşiğinin sulu çözeltisi ile karıştırıldığı ve basit bir katalizör hazırlama tekniği olan emdirme (impregnation) yöntemidir. Alümina ve silika gibi oksit destekler sulu çözeltisi ile kolaylıkla ıslak hale gelebilirler. Sonra kapiler kuvvetler, sıvının katalizör tarafından emilerek tüm gözeneklere dağılmasını sağlar [5]. Çalışma kapsamında, MCM-41 malzemesinin kararlılığını ve katalitik aktivitesini arttırmak amacıyla alüminyum katkılı MCM-41 malzemesi katalizör desteği olarak kullanılmıştır. Yapılan literatür araştırması kapsamında da H_2S ’ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonu için Al-MCM-41 malzemesine sahip katalizör ile gerçekleştirilen çalışmaya rastlanılmamıştır. Destek malzemesiz katalizör hazırlama yöntemlerinden olan kompleksleştirme yönteminde, yapısında en az bir hidroksil veya karboksil grubu bulunduran polifonksiyonel bir organik asit ile metal tuzlarının kompleks oluşturarak metal oksit veya karışım metal oksitleri elde edilir [6]. Demir literatürde belirtildiği gibi H_2S ’ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda

kullanılan en eski metaldir ve maliyeti düşüktür. Ancak reaksiyonda yüksek O_2 ihtiyacından dolayı deaktive olmaktadır ve kükürt seçiciliği düşüktür. Demirin katalitik aktivitesinin yükseltilebilmesi amacıyla katalizör yapısına zirkonyum yüklenmiştir.

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında öncelikle hidrotermal yöntemle saf MCM-41 malzemesi sentezlenmiş ve tekrarlanabilirliği sağlanmıştır. Alüminyum içerikli Al-MCM-41 malzemeleri hidrotermal yöntem ile iki farklı reçete (Reçete-1, Reçete-2) uygulanarak sentezlenmiştir. Yapısında farklı oranda Al içeren (Al/Si mol oranı: 0,2; 0,05) Al-MCM-41 malzemelerinin sentezine Reçete-2 kullanılarak devam edilmiştir. Saf MCM-41 ve Al-MCM-41 (Al/Si mol oranı:0,1) malzemelerine kütlece %15 metal içerecek şekilde emdirme yöntemi ile metal yüklemesi yapılarak Fe ve/veya Zr içeren tekli ve karışık metal oksit katalizörler hazırlanmıştır. Ayrıca, kompleksleştirme metodu ile eşmolar oranda metal içeren Fe-Zr karışık metal oksit katalizörü desteksiz olarak hazırlanmıştır. Sentezlenen katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları (XRD, BET, EDS, SEM, XPS, TPR, FT-IR) gerçekleştirilmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Çalışma kapsamında yapılan literatür araştırması iki ana başlık altında incelenmiştir. İlk bölümde, mezogözenekli malzemelerden oluşan M41S ailesi, MCM-41 ve metal içerikli MCM-41 malzemeleri ile ilgili çalışmalar, ikinci bölümde H_2S 'in seçici oksidasyonunda kullanılan metal oksit katalizörler ile ilgili çalışmalar sunulmuştur.

2.1. M41S Ailesi, MCM-41 ve Metal İçerikli MCM-41 Malzemelerinin Sentezi

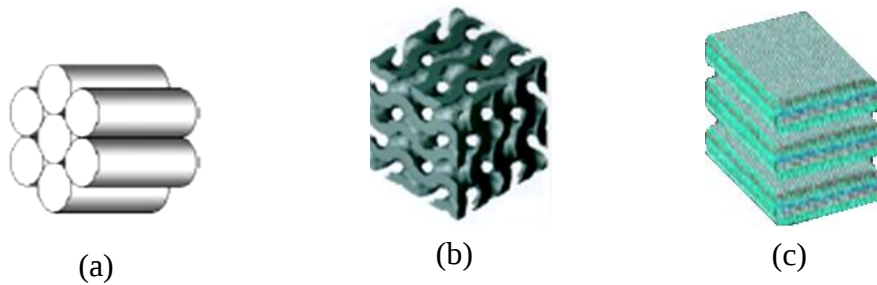
Gözenekli malzemeler yüksek yüzey alanına sahip malzemeler oldukları için adsorbent, katalizör (asit katalizörü, redoks katalizörü vb.) ve destek malzemesi olarak kullanılabilir. IUPAC sınıflandırmasına göre gözenekli malzemeler üç grupta toplanır:

- Gözenek çapları 2 nm ($20\text{\AA}$) 'nin altında olan malzemeler mikrogözenekli ,
- Gözenek çapları 2 - 50 nm ($20 - 500\text{\AA}$) arasında olan malzemeler mezogözenekli,
- Gözenek çapları 50 nm ($500\text{\AA}$)' den büyük olan malzemeler ise makrogözenekli malzeme olarak sınıflandırılır [2].

Petrol rafinasyonu ve bazı kimyasalların sentezi gibi endüstride geniş kullanım alanına sahip olan zeolitler, mikrogözenekli malzemelere örnek olarak verilebilirler. Zeolitlerin sentezinde kullanılan ana bileşenler; su, silisyum kaynağı, yüzey aktif madde ve alüminyum kaynağıdır. Zeolitler sınırlı gözenek yapısına sahiptir, çünkü prosesdeki moleküller zeolitlerin gözenek çapından büyükse bu malzemeler verimli değildir [2]. Zeolitlerin destek malzemesi veya katalizör olarak kullanım alanları kısıtlı olduğu için, son yıllarda yapılan çalışmalar, kontrollü gözenek yapısına, homojen boyut dağılımına sahip ve kararlı yapıda olan mezogözenekli malzemelerin sentezi üzerinde yoğunlaşmıştır.

1992 yılında Mobil Araştırma ve Geliştirme Ortaklığı araştırma grubu tarafından M41S olarak adlandırılan mezogözenekli malzeme ailesi sentezlenmiştir. Bu tür malzemeler 15-100 Å arasında değişen gözenek çapına, kontrol edilebilir ve homojen

gözenek boyut dağılımına sahip, yüksek yüzey alanı olan malzemelerdir. M41S ailesinin, MCM-41, MCM-48 ve MCM-50 olmak üzere üç ana üyesi vardır. MCM-41 tek boyutlu ve hekzagonal (altıgen) gözenek yapısına sahiptir. M41S ailesinden olan MCM-48 üç boyutlu ve kübik gözenek yapısına sahip, MCM-50 ise yüksek sıcaklıkta kararsız ve tabakalı (lamelar) bir gözenek yapısına sahiptir [3]. Mezogözenekli MCM ailesine ait yapısal gösterim Resim 2.1’de sunulmuştur. Bu malzemelerin katalitik aktiviteleri çeşitli elementler kullanılarak, silis yapısının modifikasyonu ile yükseltilebilmektedir [4].



Resim 2.1. a) MCM-41, b) MCM-48, c) MCM-50’ye ait yapısal gösterim [3]

M41S ailesinden olan mezogözenekli malzemeler göz önüne alındığında MCM-41 malzemesinin çalışmalarda önem kazandığı görülmektedir. MCM-41 malzemesini diğer M41S türü malzemelerden üstün kılan ve çalışmamızda bu malzemeyi seçmemizin nedenleri şöyle sıralanabilir:

- İyi tanımlanmış gözenek şekli (Hekzagonal),
- Düzenli gözenek dizilimi,
- Gözenek boyutunun ayarlanabilir olması,
- Yüksek yüzey alanı,
- İstenilen reaksiyona bağlı olarak katalitik özelliklerinin geliştirilebilmesi,
- Geniş gözenek hacmi ve yüksek adsorplama kapasitesi,
- Termal, hidrotermal ve kimyasal kararlılığının olması [7].

Mobil araştırma grubunun gerçekleştirdiği, M41S türü mezogözenekli malzemelerin sentezinde, yüzey aktif madde, silika kaynağı, çözücü (su), asit veya baz olmak üzere

dört ana bileşen kullanılmıştır. Yüzey aktif madde olarak; alkalitrimetil amonyum halojen tuzları, silika kaynağı olarak; sodyum silikat, TEOS (tetraetil ortosilikat), toz silika ve "Ludox" kullanılabilmektedir [8]. MCM-41 tipi mezogözenekli malzemelerin gözenek çapları 20 Å - 100 Å arasında değiştirilebilir. Sentez sırasında kullanılan yüzey aktif maddenin içerdiği karbon zincirinin uzunluğuna bağlı olarak gözenek çapı 15 Å - 45 Å arasında kontrol edilebilir. Ayrıca iki yüzey aktif madde kullanarak gözenek çapı 55 Å değerine, trimetil benzen gibi genişletici moleküller kullanılarak ise gözenek çapı 100 Å değerine kadar çıkarılabilmektedir [9].

MCM-41 tipi mezogözenekli malzemeler, yüksek yüzey alanı ve geniş gözenek hacmine sahip olduklarından dolayı yüksek oranda metal ve metal oksit dağılımlı katalizörlerin elde edilmesi için uygundur [10]. Geçiş metali esaslı MCM-41 katalizörlerin tipik özellikleri yüksek oranda mezogözenekliliğe, termal ve hidrotermal kararlılığa, geniş yüzey alanına ve düşük asiditeye sahip olmalarıdır. Bu sebeple büyük moleküllerin sentezi ve dönüşümü reaksiyonlarında katalizör destek maddesi olarak kullanılmaktadır [11].

Literatürdeki MCM-41/Metal İçerikli MCM-41 Malzemelerinin Sentez ve Karakterizasyonu Çalışmaları

Beck ve ark. (1992), silikat/aluminosilikat yapıları mezogözenekli malzemelerin yeni bir ailesi olan M41S ailesinin sentezini karakterizasyonunu ve oluşum mekanizmasını çalışmışlardır. M41S ailesinin üyelerinden olan MCM-41'in, düzenli, hekzagonal gözenek yapısına sahip ve gözenek boyutu 15 Å -100 Å arasında değişen bir malzeme olduğunu belirlemişlerdir. Hazırlanan katalizörün yapısal özelliklerinin ve gözenek boyutlarının sentezde kullanılan yüzey aktif maddenin karbon zincirinin uzunluğuna ve sentez çözeltisinde kullanılan yüzey aktif madde/silika oranına bağlı olduğunu rapor etmişlerdir [12].

Kresge ve ark. (1992), çalışmalarında yüzey aktif madde varlığında alüminasilikat jellerin kalsinasyonundan mezogözenekli katıları sentezlemişlerdir. Hidrotermal sentez 150 °C'de 48 saat süreyle yapılmıştır. Mikrogözenekli ve mezogözenekli

katıların, geniş yüzey alanları olduğundan dolayı katalizör olarak kullanıldığını belirtmişlerdir. Hazırlamış oldukları MCM-41 malzemesinin 2θ 'da $1-10^\circ$ açı aralığında elde edilen X ışını kırınım deseninde MCM-41'e ait dört tane karakteristik pik gözlemlemişlerdir. Bu piklerin görüldüğü açılarda (2θ : 2,22, 3,85, 4,46, 5,93) Bragg yasası ile belirledikleri d değerleri 39,8, 22,9, 19,8, 14,9 Å' dur [8]. Çalışma kapsamında elde edilen MCM-41 numunelerinin XRD analizi sonuçları Kresge ve arkadaşlarının elde ettiği "d" değerleri ile karşılaştırılarak sonuçlar bölümünde sunulmuştur.

Güçbilmez ve ark. (2005), vanadyum içerikli MCM-41 katalizörlerini doğrudan hidrotermal yöntemle sentezlemişlerdir. Silika kaynağı olarak sodyum silikat, yüzey aktif madde olarak setiltrimetil amonyum bromid (CTMABr) kullanmışlardır. Vanadyum kaynağı olarak vanadil sülfat hidrat ($\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ve amonyum vanadat (NH_4VO_3) kullanmışlardır. Yüksek yüzey alanına sahip MCM-41 ($1452 \text{ m}^2/\text{g}$) ve V-MCM-41 katalizörleri elde edilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında, XRD, EDS, BET, SEM, XPS, AFM ile atomik adsorpsiyon spektroskopisi ve helyum piknometri analizleri yapılmıştır. Katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri SEM ve AFM fotoğraflarına göre, vanadyum katılmasıyla MCM-41'in yapısının bozulmadığı belirlenmiştir. EDS ve XPS analizlerinin sonucuna göre ise, vanadyum kaynağı olarak $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ kullanıldığında vanadyumun MCM-41'in yapısına yerleştirilmesinde başarılı olunduğu ancak, NH_4VO_3 kullanıldığında ise aynı başarıya ulaşılamadığı görülmüştür [13].

Gydhankar ve ark. (2005), sentezlerinde farklı silika kaynakları kullanmışlar ve silika kaynağının [toz silika (FS), silikat çözeltisi (SS), etil silikat (ES)] MCM-41 ve MCM-48 malzemelerinin yapısına olan etkisini incelemişlerdir. Katalizörlerin karakterizasyon çalışmalarında XRD, SEM ve azot adsorpsiyon analizlerini yapmışlardır. SEM analizlerinden elde edilen sonuçlara göre silika kaynağının MCM-41'in morfolojisini değiştirdiğini belirlemişlerdir. Silikat çözeltisi ve toz silika kaynakları kullanılarak sentezlenen MCM-41 katalizörünün ince uzun kıvrımlı bir

yapısı olmasına rağmen, etil silikat kullanılarak sentezlenen MCM-41 katalizörünün erimiş partiküller şeklinde bir yapıya sahip olduğu görülmüştür [14].

Şener ve ark. (2006), farklı paladyum kaynakları kullanarak, asidik ve bazik hidrotermal sentez yöntemi ve emdirme yöntemi ile paladyum içerikli MCM-41 katalizörlerini sentezlemişlerdir. Bazik hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen katalizörlerin, Pd/Si oranının yüksek olmasına rağmen, yüksek yüzey alanına ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip oldukları görülmüştür. Asidik hidrotermal yöntemle hazırlanan katalizörlerin ise daha düşük yüzey alanına ($650 \text{ m}^2/\text{g}$) ve daha dar gözenek dağılımına sahip oldukları görülmüştür. Kullanılan paladyum kaynaklarından PdCl_2 ve K_2PdCl_4 'ün $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 'den daha iyi sonuç verdiği belirlenmiştir [15].

Norena-Franco ve ark. (2002), bakır içerikli MCM-41 katalizörleri üzerinde su ve asetonitril ortamında fenolün oksidasyon reaksiyonlarını çalışmışlardır. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları kapsamında XRD, UV-Vis ve FTIR analizleri yapılmıştır. Fenolün seçici oksidasyonunun H_2O_2 ile radikalik tepkimesi sonucunda üç ana ürün oluşmaktadır. Bunlar; "catechol", "hydroquinone" ve "benzoquinone"dur. Çalışma sonucunda bakır nitrat tuzu ile bakır asetat tuzuna göre daha iyi sonuç elde edildiği rapor edilmiştir [16].

Kilos ve ark. (2004), vanadyum (V), niobyum (Nb) ve molibden (Mo) içerikli MCM-41 katalizörlerini doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlamışlardır. Katalizörlerin sentezinde silika kaynağı olarak sodyum silikat, yüzey aktif madde olarak n-hekzadesiltrimetil amonyum klorür kullanmışlardır. Hidrotermal sentezde numuneler 100°C 'de 48 saat bekletilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon çalışmalarını yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM), azot adsorpsiyon izotermi ve X-ışını kırınımı (XRD) yöntemleri ile gerçekleştirmişlerdir. HRTEM fotoğraflarına göre MCM-41 ve Nb/MCM-41 katalizörlerinin hekzagonal (altıgen, balpeteği) yapıda olduğunu belirlemişlerdir [17].

Samanta ve ark. (2005), hidrotermal sentez yöntemiyle krom (Cr) içerikli Cr/MCM-41 katalizörlerini hazırlamışlardır. Sentezde silika kaynağı olarak tetraetil orto silikat

(TEOS), yüzey aktif madde olarak ise setiltrimetil amonyum bromid (CTMABr) kullanmışlardır. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonu XRD (X-ışını kırınımı), TEM (geçirimli elektron mikroskobu); SEM (taramalı elektron mikroskobu), EDS (enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi), FT-IR (Fourier transform kızılötesi spektroskopisi), UV (mor ötesi – görünür bölge dağılmış yansıma) ve N₂ sorpsiyon yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. N₂ sorpsiyon analizinin sonuçlarına göre MCM-41'in yapısına yüklenen Cr miktarı arttıkça, katalizörlerin yüzey alanlarının düştüğü belirlenmiştir [18].

Wang ve ark. (2002), Ni ve Mo içerikli MCM-41 katalizörlerini ıslak emdirme yöntemini kullanarak hazırlamışlardır. Hazırladıkları, farklı oranlarda metAl(Ni ve/veya Mo) içeren katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin tip IV izoterme uyduğunu, dolayısıyla mezogözenekli malzemeler olduğunu belirlemişlerdir [19].

Wojcieszak ve ark. (2004), emdirme yöntemi kullanarak, farklı oranlarda Ni içeren (kütlece %1,7 , %3 ve %5) MCM-41 katalizörleri sentezlemişlerdir. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon çalışmalarında XRD (X-ışını kırınımı) analizi yapılmış ve elde edilen X-ışını kırınımı desenlerine göre yapıya yüklenen Ni miktarı arttıkça MCM-41'e ait karakteristik piklerin şiddetinin düştüğünü belirlemişlerdir [20].

Solsona ve ark. (2004), ıslak emdirme yöntemi ile MCM-41 destekli vanadyum oksit katalizörlerini sentezlemişlerdir. Sentezlerinde yüzey aktif madde olarak setiltrimetil amonyum bromür ve tetrametil amonyum hidroksit, silika kaynağı olarak ise Aerosil-200 kullanmışlardır. Hazırladıkları katalizörlerin karakterizasyonunu XRD (X-ışını kırınımı), NMR (nükleer manyetik rezonans), dağılmış yansıma (diffuse reflectance) ve hidrojenle sıcaklık programlı indirgeme (TPR-H₂) analizlerini yaparak gerçekleştirmişlerdir. Katalizörlerin analizinden elde edilen X-ışını kırınımı desenlerine göre MCM-41 yapısına yüklenen vanadyum miktarı arttıkça MCM-41'e ait karakteristik piklerin şiddetinin azaldığı görülmüştür [21].

Li ve ark. (2005), amonyağın bozunma reaksiyonu için emdirme (IMP) ve şablonlu iyon değişim (TIE) yöntemlerini kullanarak rutenyum (Ru) ve nikel (Ni) içerikli katalizörler sentezlemişlerdir. Destek malzemesi olarak SiO_2 , MCM-41 ve SBA-15 kullanmışlardır. Ru ve Ni içerikli katalizörlere yükseltgeyici olarak da potasyum (K) yüklemişlerdir. Şablonlu iyon değişim yöntemiyle hazırlanan Ni/MCM-41 (TIE) katalizörünün yüzey alanının ($449 \text{ m}^2/\text{g}$), emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan Ni/MCM-41 (IMP) katalizörünün yüzey alanından ($860 \text{ m}^2/\text{g}$) daha düşük olduğu görülmüştür. Ni/MCM-41 katalizörlerinin yapısına potasyumun eklenmesinin yüzey alanlarını düşürdüğü görülmüştür [22].

Tsoncheva ve ark. (2005), bakır ve demir içerikli MCM-41 katalizörlerini sentezlemişlerdir. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonu XRD (X-ışını kırınımı), TEM (geçirimli elektron mikroskobu); N_2 fizisorpsiyon, XPS (X-ışını fotoelektron spektroskopisi) hidrojenle sıcaklık programlı indirgeme (TPR- H_2), Moessbauer spektroskopu yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. N_2 fizisorpsiyon verileri kullanılarak BJH (Barret-Joyner-Halenda) teorisini kullanarak MCM-41 katalizörünün çapı $2,98 \text{ nm}$ olarak bulunmuş ve mezogözenekli malzeme sınıfına girdiği belirlenmiştir [23].

Zhang ve ark. (2002), doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle MCM-41 katalizörün yapısına, şablonlu iyon değişim yöntemiyle (Template Ion Exchange) Mangan (Mn) yükleyerek Mn/MCM-41 katalizörlerini sentezlemişlerdir. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonu ESR (elektron spin rezonansı), X-ışını absorpsiyon spektroskopisi (XANES), mor ötesi-Raman (UV-Raman), XPS (X-ışını fotoelektron spektroskopisi) analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Her iki yöntemle hazırlanan katalizörlerin yapısında Mn^{+2} ve Mn^{+3} iyonlarının birlikte bulunduğu belirlenmiştir. Doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle MCM-41 katalizörün yapısına, mangan atomlarının büyük bir kısmının yerleştirilebildiği görülmüştür [24].

Jibril ve ark. (2006), propanın propilene oksidatif dehidrejenasyon reaksiyonu için mezogözenekli ve Mo, Co ve Ni içerikli tekli ve ikili metal oksit katalizörler sentezlemişlerdir. İkili metal oksit içeren MCM-41 türü katalizörler, metallerden

birinin MCM-41'in yapısına doğrudan katılmasıyla elde edilen malzemeye emdirmeye yöntemi kullanarak ikinci metalin yüklenmesiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonu X-ışını kırınımı (XRD), hidrojenle sıcaklık programlı indirgeme (TPR-H₂), yüzey alanı (BET) analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. BET analizine göre ikili metal oksit katalizörlerin yüzey alanlarının tekli metal oksitlere göre daha düşük olduğu görülmüştür [25].

Szegedi ve ark. (2007), Toluen hidrojenasyonu için, tek basamak ve ıslak emdirmeye yöntemlerini kullanarak yapısında farklı oranlarda nikel bulunan MCM-41 katalizörlerini sentezlemişlerdir. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonu TEM, XRD, N₂ fizisorpsiyon, TPR ve IR spektroskopisi analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin katalitik aktivitesinin katalizör hazırlama tekniği ve yapılan ön işleme göre değiştiğini belirlemişlerdir [26].

Zheng ve ark. (2006), demir ve seryum içerikli, mezogözenekli Fe-Ce/MCM-41 katalizörünü doğrudan hidrotermal yöntemi kullanarak sentezlemişlerdir. Karakterizasyon çalışmaları, XRD, FT-IR, DRS, TG ve düşük sıcaklıkta N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katalizörün dar gözenek boyut dağılımına, yüksek BET yüzey alanına ve çok iyi termal kararlılığa sahip olduğu görülmüştür [27].

Yao ve ark. (2006), siklohekzanın sıvı faz oksidasyonu için doğrudan hidrotermal yöntemle Ce-MCM-41 katalizörü sentezlemişlerdir. Sentez aşamasında silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS), yüzey aktif madde olarak ise setiltrimetil amonyum bromid (CTMABr) kullanmışlardır. Karakterizasyon çalışmaları N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, UV-vis ve FT-IR analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Katalitik aktivite çalışmalarının sonucuna göre Ce-MCM-41 katalizörünün siklohekzanın sıvı faz oksidasyonu için yüksek dönüşüm ve seçicilik gösterdiği belirlenmiştir [28].

Ziolek ve ark. (2004), geçiş metallerini içeren MCM-41 malzemelerini hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlemişlerdir. Oda koşullarında ve bazik ortamda

gerçekleştirilen sentezde farklı Si/geçiş metali (geçiş metali: Fe, Cu, Nb, Mo, V) atomik oranları (32, 64, 128, 256) kullanılmıştır. Elde edilen numunelerin karakterizasyon çalışmaları, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, XPS, H₂ – TPR, UV-vis, FT-IR ve ESR analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizinden elde edilen izotermelerin mezogözenekli malzemelere ait tip IV izotermine uygun olduğu ve elde edilen numunelerin ortalama gözenek çaplarının 33-44 Å arasında olduğu görülmüştür. Ayrıca Cu/MCM-41 katalizörü dışında diğer malzemelerin düzenli hekzagonal gözenek yapısına sahip olduğu belirlenmiştir [29].

Wang ve ark. (2009) (a), Si/Al mol oranı 50, 30 ve 10 olan mezogözenekli Al-MCM-41 malzemesini hidrotermal yöntemle sentezlemişlerdir. Yüzey aktif madde olarak setiltrimetil amonyum bromid (CTMABr), silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS), Al kaynağı olarak alüminyum tri-sec-bütoksit, pH ayarlaması için ise NH₃.H₂O (kütlece 28%) kullanmışlardır. Pt/Al-MCM-41 katalizörlerini H₃PW₁₂O₄₀ (Heteropoliasit) kullanarak çeşitli spektroskopik tekniklerle sentezlemişlerdir. Elde edilen numunelerin karakterizasyon çalışmaları kapsamında XRD, TG-DSC, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, MAS-NMR, TEM, UV-vis, FT-IR piridin adsorpsiyon ve EDS analizleri yapılmıştır. Katalik çalışmaları sonucunda atmosferik basınç koşulu altında, hidrojen varlığında n-heptan izomerizasyonu için kütlece %1 Pt ve %25 H₃PW₁₂O₄₀ içeren Pt/HPW/Al-MCM-41 katalizörünün çok aktif olduğunu belirlemişlerdir. Katalizörlerin gözenek çapları ve Bronsted asiditelerine bağlı olarak yüksek dönüşüm elde edildiği rapor edilmiştir [30].

Wang ve ark. (2009) (b), Si/Al mol oranı 5 olan mezogözenekli Al-MCM-41 malzemesini hidrotermal yöntemle sentezlemişlerdir. Sentez aşamasında yüzey aktif madde olarak setiltrimetil amonyum bromid (CTMABr), silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS), Al kaynağı olarak ise metakaolin, kullanmışlardır. Elde edilen numunelerin karakterizasyon çalışmaları, XRD, NMR, FT-IR, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, SEM ve TEM analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Al kaynağı olarak kullanılan metakaolinin mezogözenekli Al-MCM-41 malzemesinin düzenli yapıda olmasını sağladığı belirtilmiştir. Ayrıca metakaolinin düşük Si/Al oranlarında diğer Al ve Si kaynaklarından daha iyi olduğu rapor edilmiştir [31].

Ajaikumar ve ark. (2008), benzaldehitin alifatik glikoller ile reaksiyonunu farklı Si/Al mol oranına sahip Al-MCM-41 katalizörleri üzerinde çalışmışlardır. Sıcaklık, mol oranı, reaksiyon süresi ve katalizör miktarı gibi çeşitli parametrelerin asetal oluşumu üzerindeki etkilerini gözlemlemişlerdir. Mezogözenekli Al-MCM-41 malzemelerini (Si/Al mol oranı 36, 57, 81 and 108) hidrotermal yöntemle sentezlemişlerdir. Elde edilen numunelerin karakterizasyon çalışmaları, XRD, azot adsorpsiyon-desorpsiyon, TGA-DTA, FT-IR, piridin adsorpsiyon ve TEM analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. TEM analizinin sonucuna göre katalizörlerin bal peteği şeklinde, hekzagonal gözenek yapısına sahip olduğu görülmüştür. Si/Al mol oranı 108 olan Al-MCM-41 katalizörünün aktivitesinin en yüksek olduğu beirlenmiştir. Katalizörlerin aktivitelerinin Al-MCM-41 (108) > Al-MCM-41(81) > Al-MCM-41 (57) > Al-MCM-41(36) sırasını izlediği belirtilmiştir. Ayrıca aldehit/glikol mol oranı 1/3 olduğunda en yüksek dönüşümün elde edildiği belirtilmiştir [32].

Palani ve ark. (2005), asetik asidin esterleşme reaksiyonunu farklı Si/Al mol oranına sahip Al-MCM-41 katalizörleri üzerinde çalışmışlardır. Si/Al mol oranı 25, 50, 75 and 100 olan Al-MCM-41 malzemelerini hidrotermal yöntemle sentezlemişlerdir. Hazırlanan malzemelerin karakterizasyon çalışmaları XRD, FT-IR, MAS-NMR ve BET analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Katalitik aktivite çalışmaları 200-350⁰C sıcaklık aralığında ve gaz fazında gerçekleştirilmiştir. Bu katalizörlerin aktivitelerinin şu sırayı izlediği belirtilmiştir: Al-MCM-41(100) > Al-MCM-41(75) > Al-MCM-41(50) > Al-MCM-41(25) [33].

Udayakumar ve ark. (2004), etilbenzenin izopropil asetat ile gaz fazı reaksiyonunu mezogözenekli Al-MCM-41 katalizörleri üzerinde, 200-350⁰C sıcaklık aralığında çalışmışlardır. Si/Al mol oranı 27, 52, 72 ve 104 olan Al-MCM-41 katalizörlerini hidrotermal yöntemle sentezlemişlerdir. Yüzey aktif madde olarak setiltrimetil amonyum bromid (CTMABr), silika kaynağı olarak sodyum metasilikat nonahidrat, Al kaynağı olarak alüminyum sülfat, pH ayarlaması için ise 1 M H₂SO₄ kullanmışlardır. Hazırlanan malzemelerin karakterizasyon çalışmaları XRD, FT-IR, MAS-NMR ve BET analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bu katalizörlerin

aktivitelerinin şu sırayı izlediği belirtilmiştir: Al-MCM-41(27) > Al-MCM-41(52) > Al-MCM-41(72) > Al-MCM-41(104) [34].

2.2. H₂S'ün Seçici Oksidasyonunda Kullanılan Metal Oksit Katalizörler

Li ve ark. (1996), H₂S'ün seçici katalitik oksidasyonu reaksiyonunda kullanılmak üzere V-Mo, V-Bi ve V-Mg katalizörlerini sentezleyerek karakterizasyonunu ve katalitik aktivite testlerini yapmışlardır. Katalitik aktivite alışmaları 200-300⁰C sıcaklık aralığında ve sabit yatak reaktörde gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda ikili metal oksitlerin tekli metal oksitlerden daha yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir [35].

Li ve Cheng (1996), H₂S'ün seçici katalitik oksidasyonu reaksiyonunu farklı oranlarda Bi ve Mo içeren Bi-Mo ikili metal oksit katalizörler üzerinde çalışmışlardır. Katalitik aktivite alışmaları 200-300⁰C sıcaklık aralığında ve sabit yatak cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. En yüksek katalitik aktivite Bi/Mo:2/3 olan katalizörde gözlenmiştir. Ayrıca ikili metal oksitlerin tekli metal oksitlerden daha yüksek aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir [36].

Chun ve ark. (1998), TiO₂/SiO₂ katalizörleri üzerinde H₂S'n elementel kükürde oksidasyonunu çalışmışlardır. Yapılan alışmalar sonucunda TiO₂'in, kükürt dönüşüm proseslerinde deaktivasyona neden olan slfidasyona dirençli olduğu görülmüştür. Düşük sıcaklıklarda katalizörün pasifleştiği ve H₂S'n dönüşümünün azaldığı görülmüştür. O₂/H₂S oranının 0,5 den 4'e çıkarılması ile dönüşümün hafifçe arttığı ama seçiciliğin belirgin şekilde azaldığı belirlenmiştir. Su buharının varlığının ise hem dönüşümü hem seçiciliğini arttırdığı görülmüştür. NH₃ ve CH₃COOH ile yapılan desorpsiyon ve TiO₂/SiO₂ zerine K₂O ve B₂O₃ damlatılarak yapılan reaksiyon testleri, seçici oksidasyonun asidik ortamda, tersinir Claus reaksiyonunun ise bazik ortamda meydana geldiğini göstermiştir [37].

Uhm ve ark. (1999) , CrO_x ve SiO₂ destekli CrO_x katalizörü üzerinden H₂S'n seçici katalitik oksidasyonunu çalışmışlardır. Reaksiyon testlerinde dolgulu kolon rektör

kullanılmıştır. Katalitik aktivite çalışmaları sonucunda katalizörlerin, O_2/H_2S oranı 0,5 olduğunda maksimum sülfür eldesi gösterdiği belirlenmiştir. Özellikle düşük sıcaklıklarda amorf Cr_2O_3 'in, Cr/SiO_2 den daha yüksek kükürt verimi ve suya karşı daha güçlü direnç gösterdiği görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda, yaklaşık $300^\circ C$, destekli katalizör üzerindeki kükürt dönüşümünün, amorf Cr_2O_3 ile benzer olduğu belirlenmiştir [38].

Laperdrix ve ark. (2000), H_2S 'ün seçici katalitik oksidasyonu reaksiyonunda kullanılmak üzere geçiş elementlerinin fosfatlarını, $A_3M_4(PO_4)_6$, (A: Fe, Ni, Zn, Mg, Cu, Cr; M: Fe, V, Cr) “solid” metod ile sentezlemişlerdir. Hazırlanan katalizörlerin düşük yüzey alanına ($\leq 1 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip olduğu görülmüştür. Hazırlanan katalizörlerin yüksek seçiciliğe ($>97\%$) ve $2-26$ arasında dönüşüm değerine sahip olduğu görülmüştür. $Cr_7(PO_4)_6$ katalizörü dışında, Fe içermeyen katalizörlerin daha düşük aktivite gösterdiği belirlenmiştir. En yüksek dönüşüm $Fe_7(PO_4)_6$ katalizörü kullanıldığında 26% olarak elde edilmiştir [39].

Li ve Chi (2001), MgV_2O_6 ve $Mg_3V_2O_5$ katalizörlerine antimon oksit ilave edilmesinin H_2S 'ün elementel kükürde seçici oksidasyonu için etkilerini araştırmışlardır. MgV_2O_6 ve $Mg_3V_2O_5$ katalizörleri sitrat metod kullanılarak sentezlenmiştir. Karakterizasyon çalışması olarak, XRD, TPR ve XPS analizleri yapılmıştır. Katalitik testler $180-360^\circ C$ sıcaklık aralığında, 100 ml/dk toplam akış hızında ve $H_2S/O_2/N_2=1/5/94$ besleme oranında gerçekleşmiştir. Çalışma sonucunda Magnezyum vanadat ve $\alpha\text{-Sb}_2O_4$ ' in kalsinasyon işlemi yapılmamış mekanik karışımını içeren katalizör kullanıldığında seçiciliğin önemli miktarda arttığı gözlenmiştir [40].

Shin ve ark. (2000) , Ti ve V içeren tekli ve çoklu metal oksit katalizörler ($TiVO_x$, VO_x/SiO_2 , VO_x/TiO_2) ile Fe, Cr ve Mo içeren çoklu metal oksit katalizörler üzerinde çalışmışlardır. Destek malzemesi olarak SiO_2 ve TiO_2 kullanmışlardır. H_2S 'ün seçici katalitik oksidasyonu reaksiyonunun bu katalizörler üzerinde çalışmışlardır. $230^\circ C$ 'de en yüksek dönüşüm (90%) gösteren katalizörün çoklu metal oksit (V-Fe-Cr- MoO_x/TiO_2) olduğu görülmüştür. $TiVO_x$ katalizörünün ise, $230^\circ C$ 'de su

varlığında deaktivasyon göstermeden yüksek aktivite (%80-%90) gösteren tek katalizör olduğu belirlenmiştir [41].

Shin ve ark. (2001), V elementi ile Ti, Zn, Ce, Fe, Bi, Cr, Mn, W, Mo, Zr metalleri nin ikili ve çoklu metal oksitlerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu metal oksitlerin H_2S 'ün elementel kükürde seçici oksidasyon reaksiyonundaki katalitik aktivitelerini denemişlerdir. Vanadyum içerikli ikili metal oksitler, metal tuzlarının %5'lik HNO_3 çözeltisinde çözülmesi ve evaporasyon işleminin ardından sulu amonyakla çöktürülmesiyle elde edilmiştir. Karakterizasyon çalışması olarak XRD, XPS, TPR ve TPO analizleri yapılmıştır. Katalitik aktivite çalışmaları ise atmosferik basınçta, “pyrex” tüpten yapılan dikey dolgulu yatak reaktör kullanılarak yapılmıştır. Çalışma sonucunda $250^\circ C$ den düşük sıcaklıklarda, $BiVO_x$, $MnVO_x$, $TiVO_x$ ve ZrV_2O_7 katalizörlerinde kararlı ve gelişen bir aktivite olduğu gözlenmiştir [42].

Shin ve ark. (2001), VO_x/SiO_2 katalizörleri (%1-100 V içerikli) kullanılarak, dolgulu kolon reaktörde, $200-350^\circ C$ sıcaklık aralığında H_2S 'ün seçici oksidasyon reaksiyonu ile ilgili çalışma yapmışlardır. Katalizörler evaporasyon yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Karakterizasyon çalışması olarak XRD, XPS ve XANES analizleri yapılmıştır. Farklı oranlarda V içeren katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen bu çalışma sonucunda, en yüksek dönüşüm ve seçicilik %30 V içeren katalizör kullanıldığında elde edilmiştir [43].

Keller ve ark. (2001), yüksek miktarda oksijen ve buhar varlığında, hidrojen sülfürün elementel kükürde dönüşümü reaksiyonunu, SiC destekli Fe katalizörleri üzerinde çalışmışlardır. Katalizörlerin hazırlanmasında emdirme yöntemi kullanılmıştır. Katalitik aktivite çalışmaları, atmosferik basınçta, dikey sabit yatak reaktör kullanılarak ve kükürdün çiğlenme noktasının (“dew point”) üzerinde bir sıcaklıkta ($>180^\circ C$), $210-240^\circ C$ 'de yürütülmüştür. Bu çalışmada SiC destekli Fe katalizöründe seçiciliğin yüksek olduğu görülmüştür [44].

Yaşyerli ve ark. (2001), Cu-V ve Cu-Mo karışık oksit katalizörler kullanarak hidrojen varlığında ve yokluğunda H_2S 'ün yüksek sıcaklık desülfürizasyonunu

çalışmışlardır. Katalizörler kompleksleştirme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörler için yürütülen karakterizasyon çalışmasında, XRD, SEM, BET ve civa porozimetresi ölçümleri yapılmıştır. Katalitik aktivite çalışmaları sabit yatak reaktör kullanılarak ve 300-700°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon testleri %1 H₂S içeren gaz karışımı ile 100 cm³/dk toplam akış hızında gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda H₂S sorpsiyonu için Cu-V katalizörünün Cu-Mo katalizöründen daha etkili olduğu görülmüştür. Deaktivasyon modeli ile “breakthrough” eğrilerinin uyumlu olduğu görülmüştür [45].

Park ve ark. (2002), TiO₂ destekli V-Sb-O katalizörü üzerinde su ve amonyak varlığında H₂S’ün seçici oksidasyonunu çalışmışlardır. Katalitik aktivite çalışmaları “Pyrex” tüpten yapılan sabit yatak reaktörde gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda herhangi bir SO₂ emisyonu olmadan yüksek H₂S dönüşümünün gerçekleştiği belirlenmiştir. Destek malzemesinin etkisinin incelenmesi amacıyla V₂O₅/SiO₂, V₂O₅/TiO₂ ve mekanik karışım katalizör (V₂O₅+Sb₂O₄) hazırlanmıştır. Yapılan deneyler TiO₂ desteğinin, V₂O₅ katalizörünün aktivitesini ve kararlılığını arttırdığı belirlenmiştir [46].

Davydov ve ark. (2003), yirmibir metal oksitin “Claus” reaksiyonu ve H₂S’ün oksijen ile oksidasyonu için katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. Katalitik aktivite çalışmaları için gerçekleştirilen oksidasyon deneyleri 250 °C sıcaklıkta ve atmosferik basınçta yürütülmüştür. Çalışma sonucunda CaO, MgO, La₂O₃, TiO₂, ZrO₂, V₂O₅, Cr₂O₃, Mn₂O₃ ve Al₂O₃ ’ün kararlı yapıda olduğu ve “Claus” reaksiyonu için en yüksek aktiviteye sahip katalizörün V₂O₅ olduğu belirlenmiştir [47].

Jung ve ark. (2003), mezogözenekli Nb/Fe karışık oksitleri üzerinde H₂S’ün katalitik oksidasyonunu çalışmışlardır. Değişik Nb/Fe oranlarında (1/0, 5/1, 2/1 ve 1/1) hazırlanan bu mezogözenekli katalizörlerin H₂S’ün elementel kükürde seçici oksidasyonunda aktif olduğu belirlenmiştir. Bu mezogözenekli katalizörler “co-precipitation” metodu ile hazırlanan katalizörlerle karşılaştırıldığında daha yüksek dönüşüm elde edildiği (%91, 493K) belirtilmiştir. Yapılan karakterizasyon

çalışmaları sonucunda ise Nb/Fe karışık oksitlerinin yüksek yüzey alanı ve daha kalın gözenek duvarına sahip olduğu gözlenmiştir [48].

Chen ve ark. (2004), γ -Al₂O₃ destekli Fe, Ni, Mn, Mo, Cr, Cu, Co katalizörleri üzerinde SO₂'in H₂ ile katalitik olarak indirgenmesi ile elementel kükürt eldesi reaksiyonunu çalışmışlardır. Katalizörler γ -Al₂O₃ desteği kullanılarak ve emdirmeye yöntemiyle sentezlenmiştir. Hazırlanan yedi katalizörün katalitik aktivite çalışmaları yapılmış ve NiO/ γ -Al₂O₃ katalizörünün Al₂O₃ destekli katalizörler içinde en aktif katalizör olduğu belirlenmiştir. Destek etkisinin incelenmesi amacıyla, NiO katalizör farklı destekler (SiO₂, TiO₂, CeO₂, V₂O₅) kullanılarak ve emdirmeye yöntemiyle sentezlenmiştir. Destek etkisinin incelenmesi için yapılan deneyler sonucunda, en aktif katalizörün yine NiO/ γ -Al₂O₃ olduğu görülmüştür. Farklı miktarlarda Ni emdirilerek hazırlanan NiO/ γ -Al₂O₃ katalizörleri için ise en aktif katalizörün kütlece %16 Ni içeren NiO/ γ -Al₂O₃ olduğu görülmüştür. Son olarak ise en aktif katalizör olan NiO/ γ -Al₂O₃ (kütlece %16 Ni) kullanılarak beslemedeki H₂/SO₂ oranının etkisi incelenmiştir. Çalışmada H₂/SO₂: 2/1 besleme oranında ve H₂+H₂S ile ön sülfidasyon yapıldığında en yüksek verim elde edildiği gözlenmiştir [49].

Yaşyerli ve ark. (2004), Cu-V ve Cu-V-Mo karışık oksitleri üzerinde H₂S oksidasyonunu çalışmışlardır. Farklı besleme oranları (O₂/H₂S: 0-3) ve oksidasyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen katalitik testlerde katalizörlerin yapısal değişimleri XRD analizi ile belirlenmiştir. Katalitik aktivite çalışmaları sonucunda Cu-V katalizörü ile yüksek aktivite ve yüksek kükürt seçiciliği (%98') elde edilmiştir. Ayrıca Cu-V-Mo katalizörünün aktivitesinin Cu-V katalizöründen yüksek fakat seçiciliğinin düşük olduğu görülmüştür [50].

Lee ve ark. (2005), MgO, Al₂O₃, SiO₂ ve ZrO₂ destekli Fe katalizörleri üzerinde H₂S'ün ıslak oksidasyonunu ("wet oxidation") çalışmışlardır. Katalizörler emdirmeye yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Katalizörlerin BET, XRD, TPR ve "Mössbauer" spektroskopisi analizleri yapılarak karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Katalitik aktivite çalışmalarında kesikli reaktör sistemi kullanılmıştır. Çalışma sonucunda Fe/MgO katalizörünün en yüksek H₂S uzaklaştırma kapasitesine

sahip katalizör olduğu görülmüştür. Karakterizasyon çalışmalarında yapılan XRD ve TPR analizleri ile H_2S dönüşüm kapasitesinin demir oksitin destek üzerinde dağılımı ile doğrudan ilişkili olduğu belirlenmiştir [51].

Yaşyerli ve ark. (2006), Ce-V karışık metal oksitleri ve CeO_2 katalizörü üzerinden H_2S 'ün elementel kükürde seçici oksidasyonunu çalışmışlardır. Katalizörleri kompleksleştirme yöntemi kullanarak sentezlemişlerdir. Katalizörlerin karakterizasyon çalışması amacıyla BET, XRD, SEM, TPR, XPS ve civa porozimetresi analizleri yapılmıştır. Ce/V mol oranı 1 olduğunda, Ce-V katalizöründe $CeVO_4$ kristal yapısının olduğu belirlenmiştir. Katalitik aktivite çalışmalarında sabit yatak reaktör kullanılmıştır ve toplam gaz akış hızı $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ (25°C 'de) değerinde sabit tutulmuştur. Reaksiyon deneyleri, $200^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ve 0-2,7 arasında değişen O_2/H_2S besleme akımlarında gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda, mol oranı Ce/V:1 olan Ce-V katalizörü için besleme akımında stokiyometrik oranda H_2S ve O_2 bulunduğu durumda %100 dönüşüm ve %96 gibi yüksek sülfür seçiciliği elde edilmiştir. CeO_2 katalizörünün daha düşük seçicilik ve hızlı deaktivasyon gösterdiği belirlenmiştir [52].

Yaşyerli (2008), yüksek sıcaklıkta H_2S uzaklaştırılması için Ce-Mn karışık oksitleri ile V-Mn, Zn-Mn, Fe-Mn sorbentlerinin aktivitelerinin karşılaştırılması üzerinde çalışmıştır. Çalışmada öncelikle kompleksleştirme yöntemi kullanılarak, değişik Ce/Mn oranlarına (3/1, 2/2, 1/3) sahip ve saf CeO_2 hazırlanmıştır. Reaksiyon testleri, $H_2S/H_2 = 1/10$ ve $H_2S/H_2 = 2,5/10$ olan farklı besleme akımlarında, gaz akış hızı $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ (25°C 'de) değerinde sabit tutularak ve 600°C 'de yürütülmüştür. Bazı deneyler ise sıcaklığın sorpsiyon hızına etkisinin gözlenmesi için 500°C ve 700°C 'de tekrarlanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda Ce/Mn oranı 1/3 olan karışık oksidin daha yüksek H_2S uzaklaştırma oranına sahip olduğu belirlenmiştir. 600°C 'de H_2S sorpsiyon hız sabitinin, Ce/Mn karışık oksit sorbentlerinde, V-Mn, Zn-Mn, Fe-Mn sorbentlerindekienden daha yüksek olduğu görülmüştür [53].

Shinkarev ve ark. (2009), H_2S 'ün seçici oksidasyonunu nanofiber karbon destekli ve mezogözenekli yeni tür katalizörler üzerinde çalışmışlardır. Mezogözenekli bu

malzemeler, hidrokarbonların nikel içeren katalizörler üzerinden ayrıştırılması ile sentezlenmiştir. Esas olarak, farklı fiber yapısına sahip ve değişik metal içeren üç çeşit nanofiber karbon üzerinde çalışmışlardır. Katalizörler metanın Ni, Ni-Cu, Ni-Fe içeren katalitik sistem üzerinden ayrıştırılması ile elde edilmiştir. Nanofiber karbon sentezlemek için kullanılan katalizör içerisindeki metal, karbonun seçiciliğine ve aktivitesine etki etmektedir. Çalışma sonucunda, Ni-Cu katalizör kullanılarak elde edilen nanofiber karbon numunelerinin yüksek seçiciliğe ve aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca nanofiber katalizörlerin, reaksiyon sonucunda artan O₂ gazının fazla olduğu durumda, daha yüksek aktiviteye ve seçiciliğe sahip olduğu görülmektedir [54].

Eslek Koyuncu ve Yaşyerli (2009), demir esaslı Fe-Ce metal oksitlerini ve tekli demir oksit malzemesini kompleksleştirme yöntemi ile hazırlamışlardır. Bu malzemelerin katalitik aktivitelerini H₂S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonu için sabit yatak reaktörde çalışmışlardır. Fe/Ce mol oranı 1/1 olan (2Fe-2Ce) Fe-Ce karışık metal oksidinin 200-300°C sıcaklık aralığında %100 dönüşüm ve yüksek kükürt seçiciliği gösterdiği belirlenmiştir. Katalizörün yapısına seryumun eklenmesinin demir oksit katalizörünün kararlılığını ve kükürt seçiciliğini önemli ölçüde arttırdığı belirlenmiştir. Ayrıca katalizörün yapısına CeO₂ ilave edilmesinin katalizörün indirgenme özelliğini arttırdığı görülmüştür [55].

Bu çalışmada, H₂S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyonu için Al-MCM-41 destekli Fe-Zr içeren yeni katalizörler hazırlanmıştır. Demir literatürde belirtildiği gibi H₂S'ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonu için kullanılan en eski metaldir. Ancak reaksiyonda yüksek O₂ ihtiyacından dolayı katalitik aktivitesi düşmektedir. Demirin katalitik aktivitesinin yükseltilebilmesi amacıyla zirkonyum metali ile beraber katalizörler hazırlanmıştır. Tez çalışması kapsamında, Al-MCM-41 destek malzemesi kullanılarak yüksek yüzey alanına sahip, yeni ve kararlı katalizörlerin hazırlanması amaçlanmıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Çalışma kapsamında H_2S 'ün elementel kükürde seçici oksidasyonu için Fe-Zr içeren tekli ve karışık metal oksit katalizörler sentezlenmiş ve sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Yürütülen deneysel çalışmada izlenen basamaklar aşağıda özetlenmektedir.

- 1) Hidrotermal sentez yöntemi ile saf MCM-41 malzemesinin hazırlanması.
- 2) Al-MCM-41 malzemelerinin hidrotermal sentez yöntemi ile iki farklı reçete (Reçete-1 ve Reçete-2) kullanılarak hazırlanması.
- 3) Yapısında kütlece %15 metal içerecek şekilde Fe@Al-MCM-41, Zr@Al-MCM-41 ve eşmolar oranda iki metal içeren Fe-Zr@Al-MCM-41 katalizörlerinin emdirme yöntemi ile hazırlanması.
- 4) MCM-41 malzemesi destek malzemesi olarak kullanılan ve yapısında eşmolar oranda Fe ve Zr içeren Fe-Zr@MCM-41 katalizörünün emdirme yöntemi ile hazırlanması.
- 5) Çalışmanın devamında katalizörlerin özelliklerinin karşılaştırılması amacıyla yapısında eşmolar oranda Fe-Zr içeren metal oksit katalizörlerin kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanması.

Hazırlanan katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan karakterizasyon çalışmaları kapsamında XRD, BET, SEM, EDS, TPR, XPS, FT-IR analizleri yapılmıştır. Yürütülen deneysel çalışmalar ayrıntılı olarak sırası ile aşağıda sunulmuştur.

3.1. Katalizör Sentezi Çalışmaları

3.1.1. Saf MCM-41'in hidrotermal yöntemle sentezi

Saf MCM-41 hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanmıştır [8]. Hidrotermal yöntem; çözelti hazırlama, termal işlem, yıkama ve kalsinasyon işlemlerinden oluşmaktadır.

Saf MCM-41'in hidrotermal sentezi aşamasında kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1'de sunulmuş ve sentez basamakları aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 3.1. Saf MCM-41'in hidrotermal sentesindeki kullanılan kimyasal maddeler

Sentez Bileşeni	Kaynak
Silika Kaynağı	Sodyum silikat; $\text{SiO}_2 \cdot \text{NaOH}$ (kütlece %27 SiO_2 , %14 NaOH, %49 H_2O , $d=1,390 \text{ g/ml}$, Merck)
Yüzey Aktif Madde (Surfactant)	Setiltrimetil amonyum bromid (CTMABr) ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$) (toz, %99 saflıkta, Merck)
Çözücü	Deiyonize su (euRO 10-DI model Operating Instructions Reverse Osmosis System cihazı ile elde edilir)
pH ayarlaması	4N H_2SO_4

Hidrotermal Sentez basamakları

Saf MCM-41'in hidrotermal sentezi aşaması sırası ile aşağıdaki şekilde gerçekleşmiştir.

- İlk olarak yüzey aktif madde (CTMABr) ile deiyonize su, manyetik karıştırıcı ısıtıcıda, 30°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) de tutularak, berrak bir çözelti oluşuncaya kadar karıştırılır (Resim 3.1).



Resim 3.1. Saf MCM-41 sentezinde berraklaşan CTMABr çözeltisi

- 30°C'de karışmakta olan berrak CTMABr (yüzey aktif madde) çözeltisine sodyum silikat çözeltisi (silika kaynağı) belirli aralıklarla, damla damla ilave edilir. Bu sırada çözelti süspansiyon haline gelir ve sodyum silikat çözeltisi eklendikçe viskozitesi artar. Silika kaynağı ilave edildikten sonra yaklaşık 30 dk karışmaya bırakılır (Resim 3.2).



Resim 3.2. Saf MCM-41 sentezinde CTMABr çözeltisine sodyum silikat ilavesi ile elde edilen karışım

- Çözelti jel kıvamına geldikten sonra pH değeri ölçülür. Oluşan jelin pH değeri 11,5-12,0 arasındadır. Jelin pH değeri 11 olana kadar damla damla 4N H₂SO₄ ilave edilir (Resim 3.3).



Resim 3.3. Saf MCM-41 sentezinde pH ayarlaması

- pH ayarlaması yapıldıktan sonra oluşan jel otoklava alınır ve 4 gün (96 saat) 120°C sıcaklıktaki etüvde bekletilir.

- 4 gün sonra etüvden çıkarılan malzeme 400 ml deiyonize su ile karıştırılır ve filtrasyon düzeneğinden geçirilerek yıkama işlemi yapılır. (Resim 3.4)



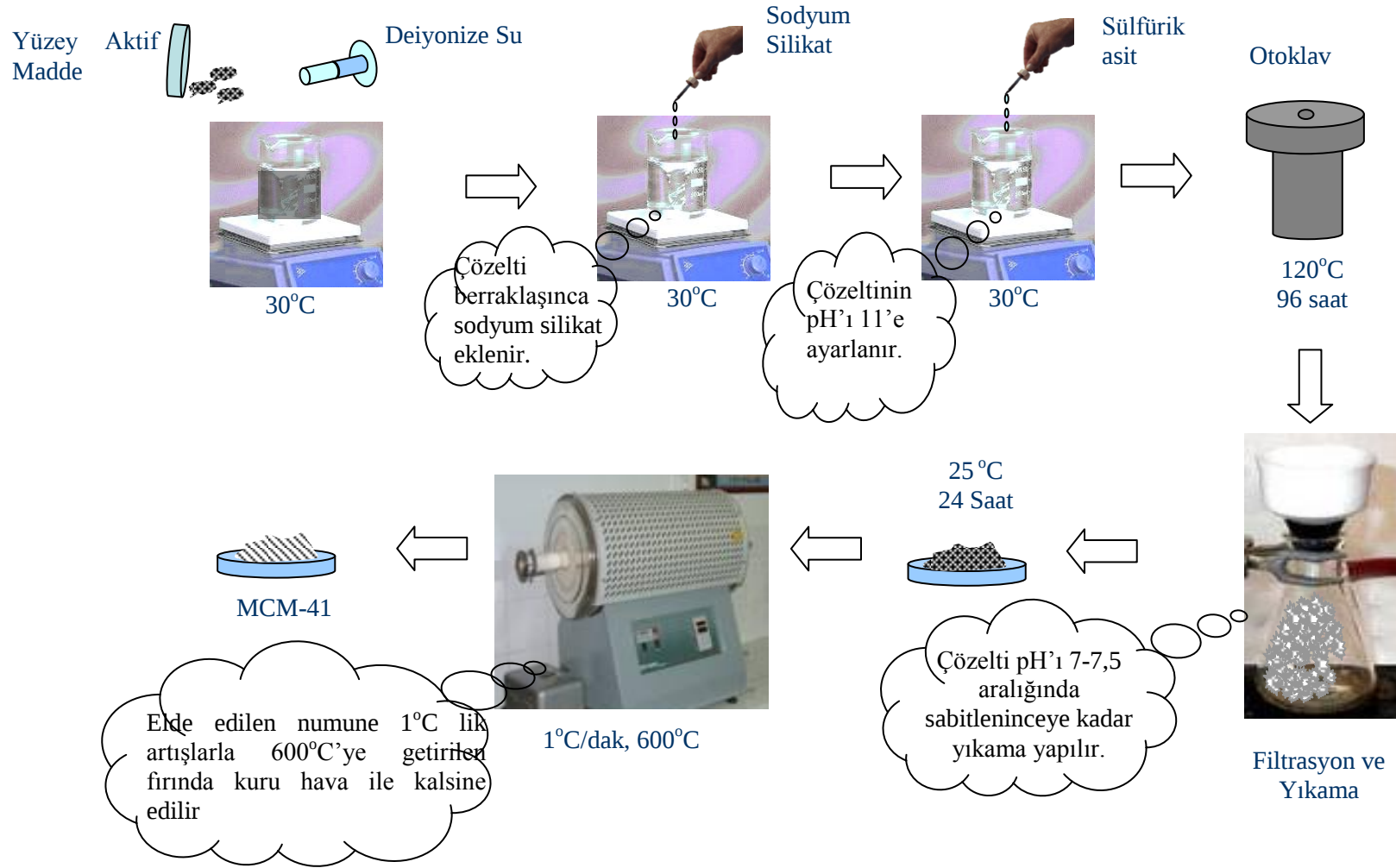
Resim 3.4. Saf MCM-41 sentezinde yıkama işleminde kullanılan filtrasyon sistemi

- Yıkama bittikten sonra elde edilen nemli katı numune saat camına alınarak oda sıcaklığında 24 saat kurumaya bırakılır.
- Kuruyan numune, kalsinasyon işlemi için toz haline getirilir.
- Elde edilen numuneye, gözenekler arasında bulunan ve istenmeyen organik bileşiklerin uzaklaştırılması amacıyla kalsinasyon işlemini yapılır. Kalsinasyon işlemi sırasında numune filtreli cam boruya konularak 1°C/dk ısıtma ayarlı tüp fırına yerleştirilir. Numune üzerinden kuru hava geçirilerek 600°C'de 6 saat bekletilir (Resim 3.5).



Resim 3.5. Saf MCM-41 sentezinde kalsinasyon işlemi

Saf MCM-41 malzemesinin sentez basamakları şematik olarak Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Saf MCM-41'in sentez basamaklarının şematik gösterimi

3.1.2. Al-MCM-41'in doğrudan hidrotermal yöntemle sentezi

Al-MCM-41'in hidrotermal yöntem ile sentezi için literatürde bulunan iki reçete uygulanmıştır. Reçete-1 olarak adlandırılan sentez şartları Özaydın ve ark., 2008 çalışmasından, Reçete-2 olarak adlandırılan sentez şartları çalışma Wang ve ark., 2009 çalışmasından alınmıştır.

Reçete-1 [56] ile Al-MCM-41 hazırlanması

Doğrudan hidrotermal sentez yönteminde metal kaynağı uygun bir çözücünde çözülerek, hidrotermal sentez basamaklarından silika kaynağının eklenmesinden sonra oluşan jele ilave edilir. Bu yöntemde kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.2'de sunulmuş ve sentez basamakları aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 3.2. Reçete-1 ile Al-MCM-41 hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler

Sentez Bileşeni	Kaynak
Silika Kaynağı	Sodyum silikat; $\text{SiO}_2 \cdot \text{NaOH}$ (kütlece %27 SiO_2 , %14 NaOH , %49 H_2O , $d=1,390 \text{ g/ml}$, Merck)
Yüzey Aktif Madde (Surfactant)	Setiltrimetil amonyum bromid (CTMABr) ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$) (toz, %99 saflıkta, Merck)
Çözücü	Deiyonize su (euRO 10-DI model Operating Instructions Reverse Osmosis System cihazı ile elde edilir)
Alüminyum Kaynağı	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (%98,5 saflıkta, Merck)
pH ayarlayan asit/baz	1N NaOH

Reçete-1 ile Al-MCM-41 hazırlanmasının sentez basamakları

- İlk olarak yüzey aktif madde (CTMABr) ile deiyonize su, manyetik karıştırıcı ısıtıcıda, 30°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) de tutularak, berrak bir çözelti oluşuncaya kadar karıştırılır.
- 30°C 'de karışmakta olan berrak CTMABr (yüzey aktif madde) çözeltisine sodyum silikat çözeltisi (silika kaynağı) belirli aralıklarla, damla damla ilave edilir. Bu sırada çözelti süspansiyon haline gelir ve sodyum silikat çözeltisi eklendikçe karışımın viskozitesi artar.

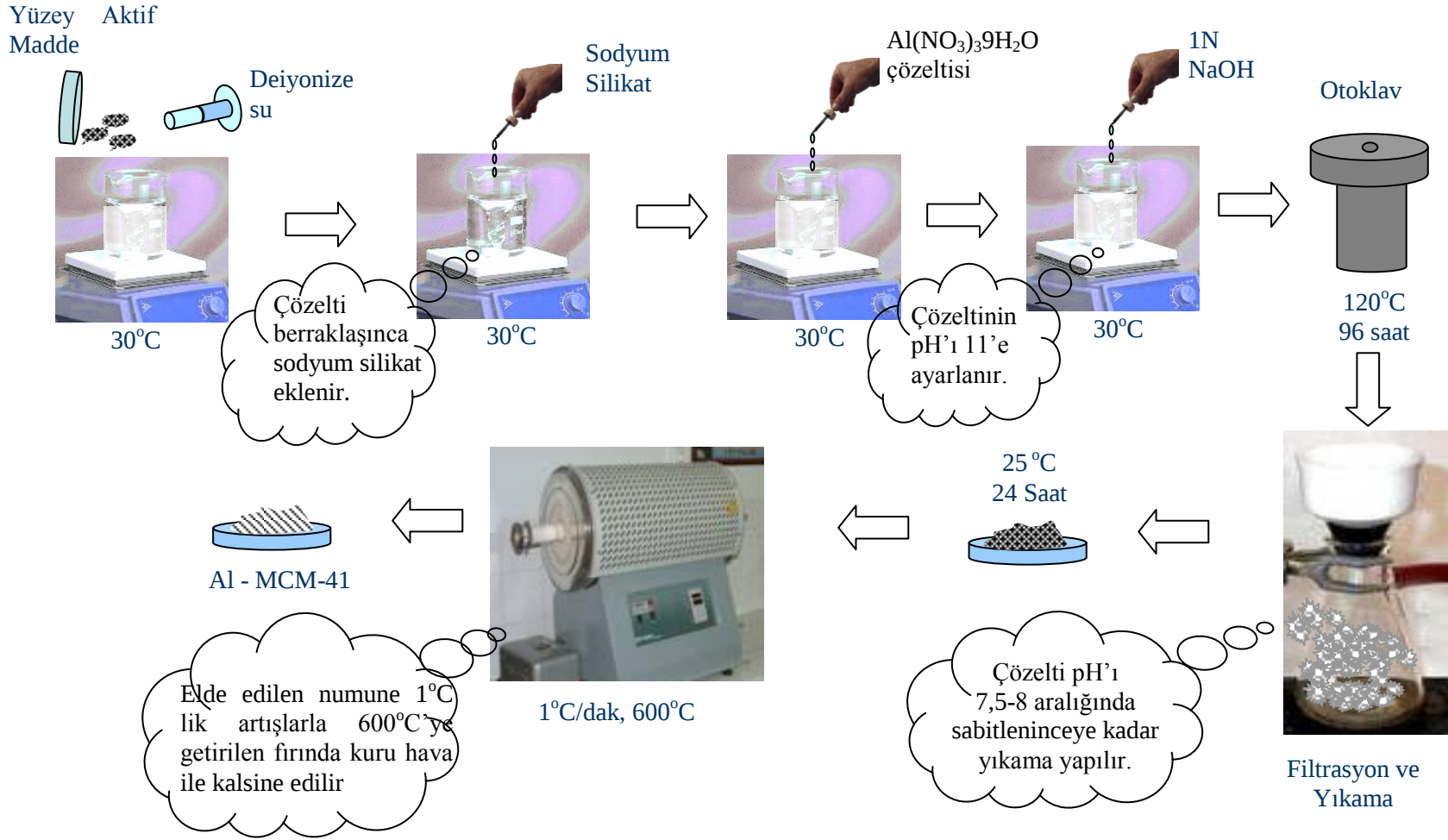
- Silika kaynağı ilave edildikten sonra oluşan jel karıştırılmaya devam edilirken, istenilen Al/Si oranına göre tartılan Al kaynağı ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) deiyonize suda çözülür ve belirli aralıklarla damla damla ilave edilir. Sentez çözeltisine ilave edilen Al kaynağı ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) miktarına ait hesaplama EK-2’de verilmiştir.



Resim 3.6. Al-MCM-41 sentezinde Al kaynağının ilave edilmesi

- Oluşan jelin pH değeri ölçülür. pH değeri 10-10,5 aralığındadır. Jelin pH değeri 11 olana kadar damla damla 1N NaOH ilave edilir.
- pH ayarlaması yapıldıktan sonra beyaz renkli jel, teflon kaba konarak otoklava alınır ve 120°C'deki etüvde 96 saat (4 gün) bekletilir.
- 4 gün sonra etüvden çıkarılan malzeme 400 ml deiyonize su ile karıştırılır ve filtrasyon düzeneğinden geçirilerek yıkama işlemi yapılır.
- pH değeri 7,5-8 aralığında sabitleninceye kadar yıkama işlemi tekrarlanır. Yıkama bittikten sonra elde edilen nemli katı numune saat camına alınarak oda sıcaklığında 24 saat kurumaya bırakılır.
- Kuruyan numune, kalsinasyon işlemi için toz haline getirilir.
- Elde edilen numunede, gözenekler arasında bulunan ve istenmeyen organik bileşiklerin uzaklaştırılması amacıyla kalsinasyon işlemi yapılır.
- Numune filtreli cam boruya konarak 1°C/dk ısıtma ayarlı tüp fırına yerleştirilir, numune üzerinden kuru hava geçirilerek 600°C’de 6 saat bekletilir.

Reçete-1 ile hazırlanan Al-MCM-41 malzemesinin sentez basamaklarının şematik gösterimi Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Reçete-1 ile hazırlanan Al - MCM-41'in sentez basamaklarının şematik gösterimi

Reçete-2 [30] ile Al-MCM-41 hazırlanması

Wang ve ark. [30] uyguladığı reçete ile doğrudan hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak, farklı Al/Si oralarında (0,05–0,1–0,2) Al-MCM-41 katalizörleri hazırlanmıştır. Bu yöntemde kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.3’de sunulmuş ve sentez basamakları aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 3.3. Reçete-2 ile Al-MCM-41 hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler

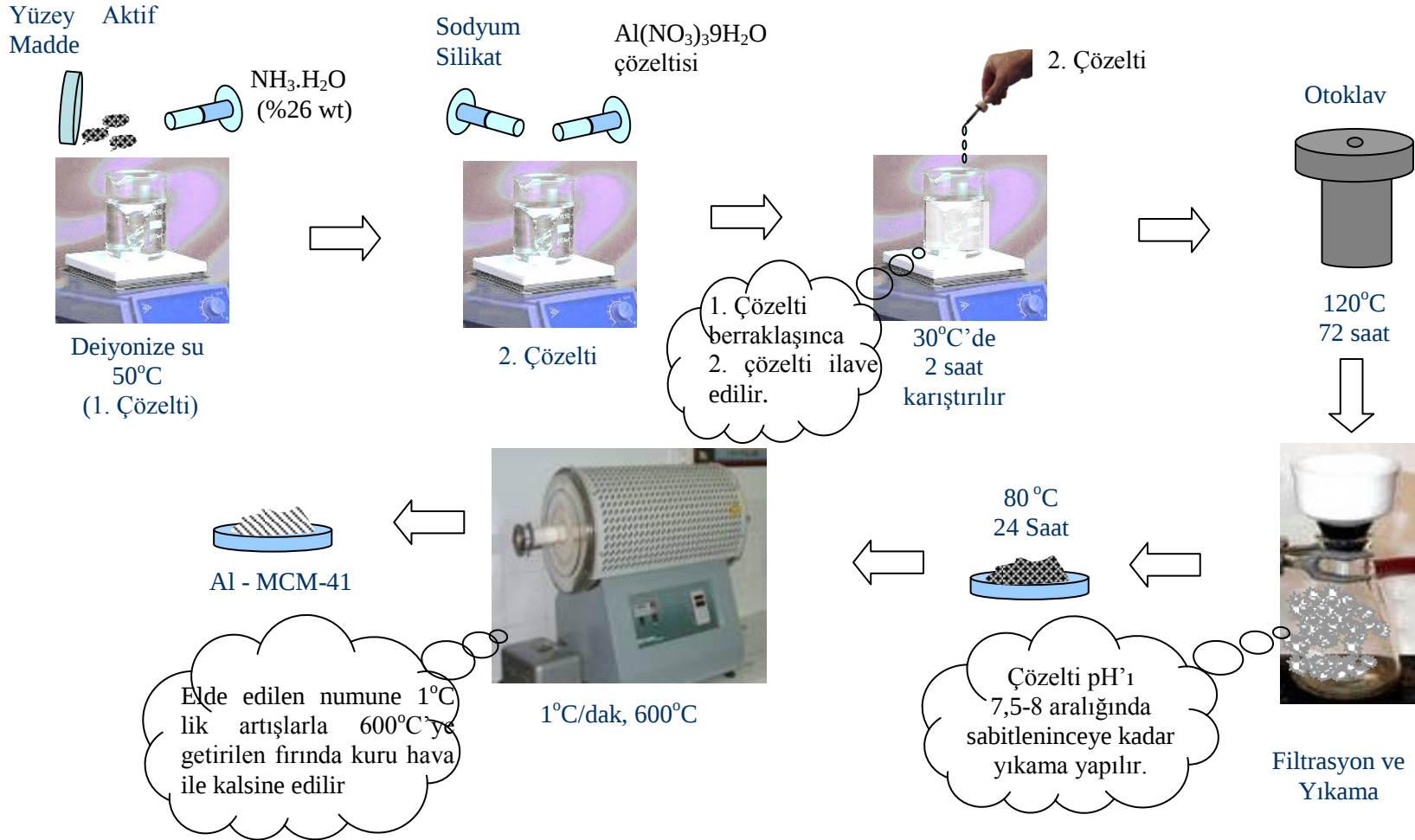
Sentez Bileşeni	Kaynak
Silika Kaynağı	Sodyum silikat; $\text{SiO}_2 \cdot \text{NaOH}$ (kütlece %27 SiO_2 , %14 NaOH, %49 H_2O , $d=1,390 \text{ g/ml}$, Merck)
Yüzey Aktif Madde (Surfactant)	Setiltrimetil amonyum bromid (CTMABr) ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$) (toz, %99 saflıkta, Merck)
Çözücü	Deiyonize su (euRO 10-DI model Operating Instructions Reverse Osmosis System cihazı ile elde edilir)
Alüminyum Kaynağı	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (%98,5 saflıkta, Merck)
pH ayarlayan asit/baz	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (26%wt, Merck)

Reçete-2 ile Al-MCM-41 hazırlanmasının sentez basamakları

- Çözelti-1’in hazırlanması: 50°C ’deki 87 ml deiyonize su ile yüzey aktif madde (CTMABr) manyetik karıştırıcı ısıtıcıda karıştırılırken, 90 ml amonyak çözeltisi ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 26%wt, Merck) ilave edilir. Berrak bir çözelti oluşuncaya kadar yaklaşık 30°C ’de karıştırılır.
- Çözelti-2’nin hazırlanması: Sodyum silikat çözeltisine (silika kaynağı), istenilen Al/Si oranına göre tartılan Al kaynağının ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) deiyonize suda çözülmesi ile hazırlanan çözelti ilave edilir ve yeni bir çözelti oluşur. Sentez çözeltisine ilave edilen Al kaynağı ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) miktarına ait hesaplama EK-2’de verilmiştir.

- Hazırlanan ikinci çözelti, birinci çözeltiye, belirli aralıklarla ve damla damla ilave edilir.
- İlave etme işlemi tamamlandıktan sonra oluşan karışım manyetik karıştırıcı ısıtıcıda 2 saat karıştırılır.
- Jel kıvamına gelen beyaz renkli karışım teflon kaba konarak otoklava alınır ve 100°C'deki etüvde 72 saat (3 gün) bekletilir.
- 3 gün sonra etüvden çıkarılan numune 500 ml deiyonize su ile 4 kere yıkanır. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen nemli katı numune saat camına alınarak 100°C'deki etüvde 24saat (1 gün) bekletilerek kurutulur.
- Kuruyan numune, kalsinasyon işlemi için toz haline getirilir.
- Elde edilen numunede, gözenekler arasında bulunan ve istenmeyen organik bileşiklerin uzaklaştırılması amacıyla kalsinasyon işlemi yapılır.
- Numune filtreli cam boruya konarak 1°C/dk ısıtma ayarlı tüp fırına yerleştirilir, bu sırada numune üzerinden kuru hava geçirilerek 600°C'de 6 saat bekletilir.

Değişik Al/Si mol oranlarında, Reçete-2 ile hazırlanan Al-MCM-41 katalizörünün sentez basamaklarının şematik gösterimi Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Reçete-2 ile hazırlanan Al - MCM-41'in sentez basamaklarının şematik gösterimi

3.1.3. Emdirme yöntemi ile Fe-Zr içerikli MCM-41 destekli katalizörlerin sentezi

Emdirme yöntemi ile Fe-Zr @MCM-41 katalizörlerin sentezi

Çalışma kapsamında sentezlenen MCM-41-5 destek malzemesi olarak kullanılmış ve kütlece %15 metal içeren Fe-Zr@MCM-41-5 katalizörü emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Emdirme yöntemi, MCM-41-5 destek malzemesi üzerine, metal kaynaklarının bir çözücünde çözülerek yapıya doğrudan emdirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.4’de sunulmuş ve sentez basamakları aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 3.4. Emdirme yöntemi ile Fe-Zr@MCM-41-5’in hidrotermal sentezinde kullanılan kimyasal maddeler

Sentez Bileşeni	Kaynak
Destek Malzemesi	MCM-41-5
Fe Kaynağı	Fe (NO ₃) ₃ 9H ₂ O (%99-%101 saflıkta, Merck)
Zr Kaynağı	ZrO (NO ₃) ₂ X H ₂ O (Merck)

Emdirme yöntemi sentez basamakları

- Kalsine edilmiş MCM-41-5 numunesi üzerine deiyonize su ilave edilerek süspansiyon hazırlanır ve manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 40 °C de karıştırılır.
- Kütlece %15 metal içerecek şekilde, yüklenecek metallerin tuzları deiyonize su ile 40°C'de manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda karıştırılır. Fe-Zr@MCM-41-5 katalizörünün hazırlanmasında sentez çözeltisine ilave edilen Fe ve Zr kaynaklarının kütlelerine ait hesaplama EK-3’de verilmiştir.
- Hazırlanan metal tuzu çözeltisi MCM-41 süspansiyonuna damla damla eklenir.
- Elde edilen karışım 40°C'de suyu uzaklaşana kadar karışmaya bırakılır.
- Numune suyu uzaklaştıktan sonra beherden kazınarak saat camına alınır ve 40 °C’deki etüvde 24 saat bekletilerek neminin uzaklaşması sağlanır.

- Nemi uzaklaştırılan numune kuru hava ortamında, 6 saat, 600°C'de ve 1°C/dk ısıtma hızı ayarlı tüp fırında kalsine edilir.

Emdirme yöntemi ile Fe-Zr @MCM-41 katalizörlerin sentez basamaklarının şematik gösterimi Şekil 3.4'te verilmiştir.

Emdirme yöntemi ile Metal @Al-MCM-41 katalizörlerin sentezi

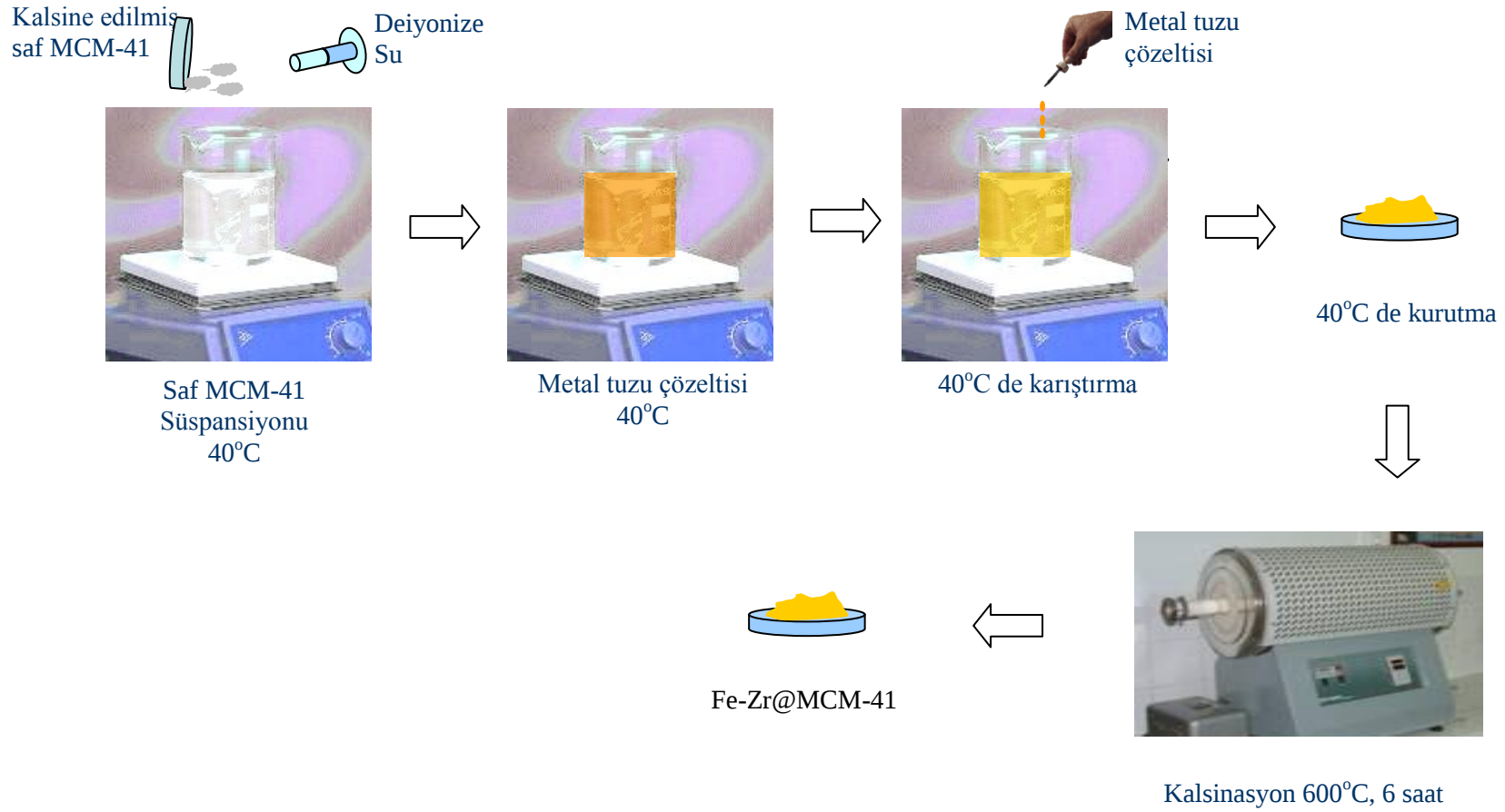
Çalışma kapsamında Reçete-2 ile sentezlenen ve Al/Si mol oranı 0,1 olan Y-Al(0,1)-MCM-41-3 destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Emdirme yöntemi ile kütlege %15 metal içeren Fe@Y-Al(0,1)-MCM-41-3, Zr@Y-Al(0,1)-MCM-41-3 ve Fe-Zr@Y-Al(0,1)-MCM-41-3 katalizörleri hazırlanmıştır. Emdirme yönteminde, Y-Al(0,1)-MCM-41-3 sentezi gerçekleştirildikten sonra bu destek malzemesi üzerine, metal kaynakları bir çözücünde çözülerek yapıya doğrudan emdirilmiştir. Bu yöntemde kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.5'de sunulmuş ve sentez basamakları aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir

Çizelge 3.5. Emdirme yöntemi ile Metal@Al-MCM-41'in hidrotermal sentezinde kullanılan kimyasal maddeler

Sentez Bileşeni	Kaynak
Destek malzemesi	Y-Al(0,1)-MCM-41-3
Fe Kaynağı	Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O (%99-%101 saflıkta, Merck)
Zr Kaynağı	ZrO (NO ₃) ₂ X H ₂ O (Merck)

Emdirme yöntemi sentez basamakları

- Kalsine edilmiş Y-Al(0,1)-MCM-41-3 numunesi üzerine deiyonize su ilave edilerek Y-Al(0,1)-MCM-41-3 süspansiyonu hazırlanır ve manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 40 °C de karışmaya bırakılır.



Şekil 3.4. Fe-Zr@MCM-41'in sentez basamaklarının şematik gösterimi

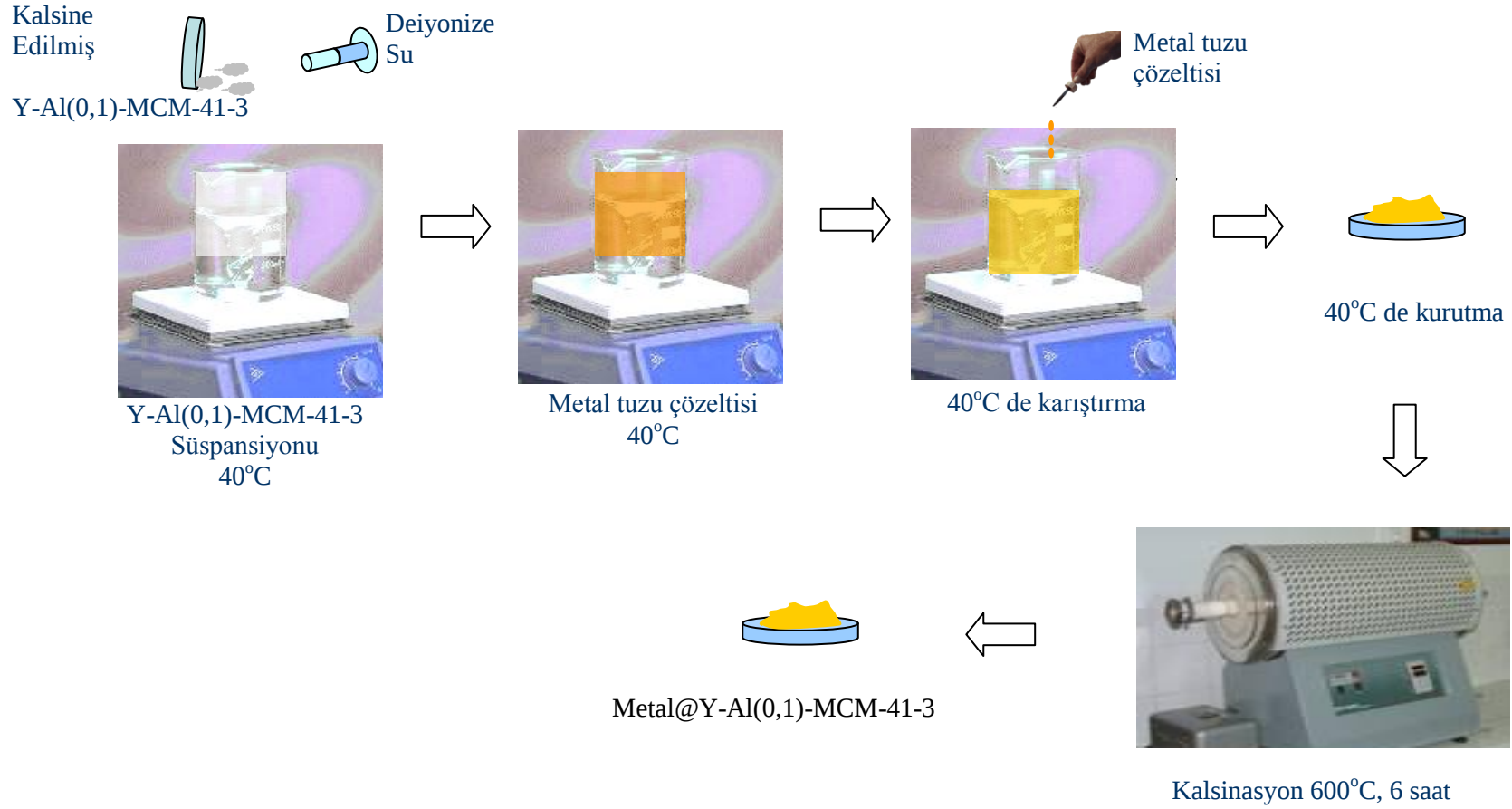
- Kütlece %15 metal içerecek şekilde, yüklenecek metallerin tuzları deiyonize su ile 40°C'de manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda karıştırılır. Elde edilen metal tuzu çözeltisi Y-Al(0,1)-MCM-41-3 süspansiyonuna damla damla ilave edilir. Metal@Al-MCM-41 katalizörlerinin hazırlanmasında kullanılan Fe ve Zr kaynaklarının kütlelerine ait örnek hesaplama EK-4'de verilmiştir.
- Elde edilen karışım 40°C'de suyu uzaklaşana kadar karışmaya bırakılır. Numune suyu uzaklaştıktan sonra beherden kazınarak saat camına alınır ve 40 °C'deki etüvde 24 saat bekletilerek neminin uzaklaşması sağlanır.
- Nemi uzaklaştırılan numune kuru hava ortamında, 6 saat, 600°C'de ve 1°C/dk ısıtma hızı ayarlı tüp fırında kalsine edilir.

Metal@Y-Al(0,1)-MCM-41-3 sentezinin şematik gösterimi Şekil 3,5'te verilmiştir.

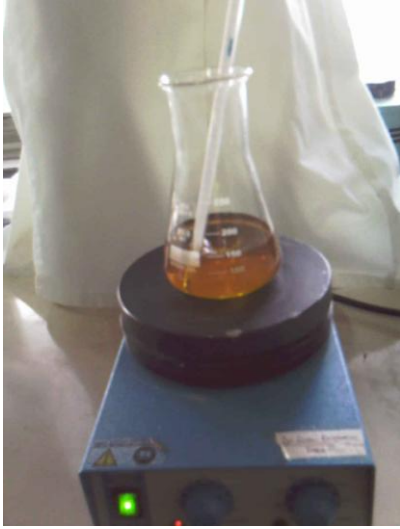
3.1.4. Kompleksleştirme yöntemi ile metal oksit sentezi

Eşmolar oranda iki metal içeren Fe-Zr metal oksit katalizörleri kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Kompleksleştirme yöntemi kullanılarak metal tuzları ile yapısında en az bir hidroksil veya karboksil grubu bulunan polifonksiyonel bir organik asit kompleks oluşturularak metal oksit veya karışım metal oksitler elde edilir. Kompleksleştirme yöntemi ile metal oksit sentezi üç aşamadan oluşmaktadır:

- Metal tuzları ve sitrik asit çözeltileri 50 ml su kullanılarak eşmolar olarak hazırlanır. Hazırlanan sitrik asit çözeltisi metal tuzları çözeltisine ilave edilir ve manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 70°C'de, çözelti viskoz hale gelene kadar karıştırılır ve böylece metal komplekslerinin oluşumu gerçekleştirilir (Resim 3.7). Elde edilen viskoz malzeme homojen görünümlüdür. Kompleksleştirme yöntemi ile metal oksit sentezinde sentez çözeltisine ilave edilen metal kaynaklarının ve sitrik asitin kütlelerine ait hesaplama EK-5'de verilmiştir.

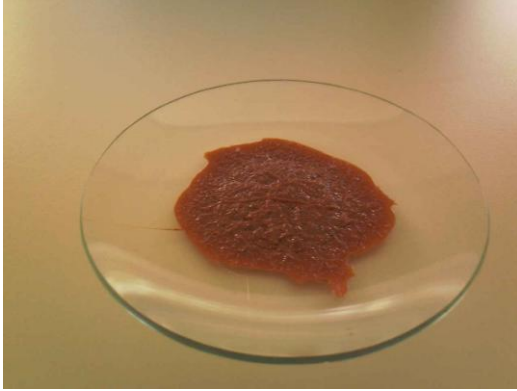


Şekil 3.5. Metal@Y-Al(0,1)-MCM-41-3'ün sentez basamaklarının şematik gösterimi



Resim 3.7. Fe-Zr sentezinde metal tuzu ve sitrik asit çözeltisi karışımı

- Elde edilen viskoz malzeme saat camına aktarılarak 70°C'deki etüvde kuruyana kadar bekletilir. (Resim 3.8).



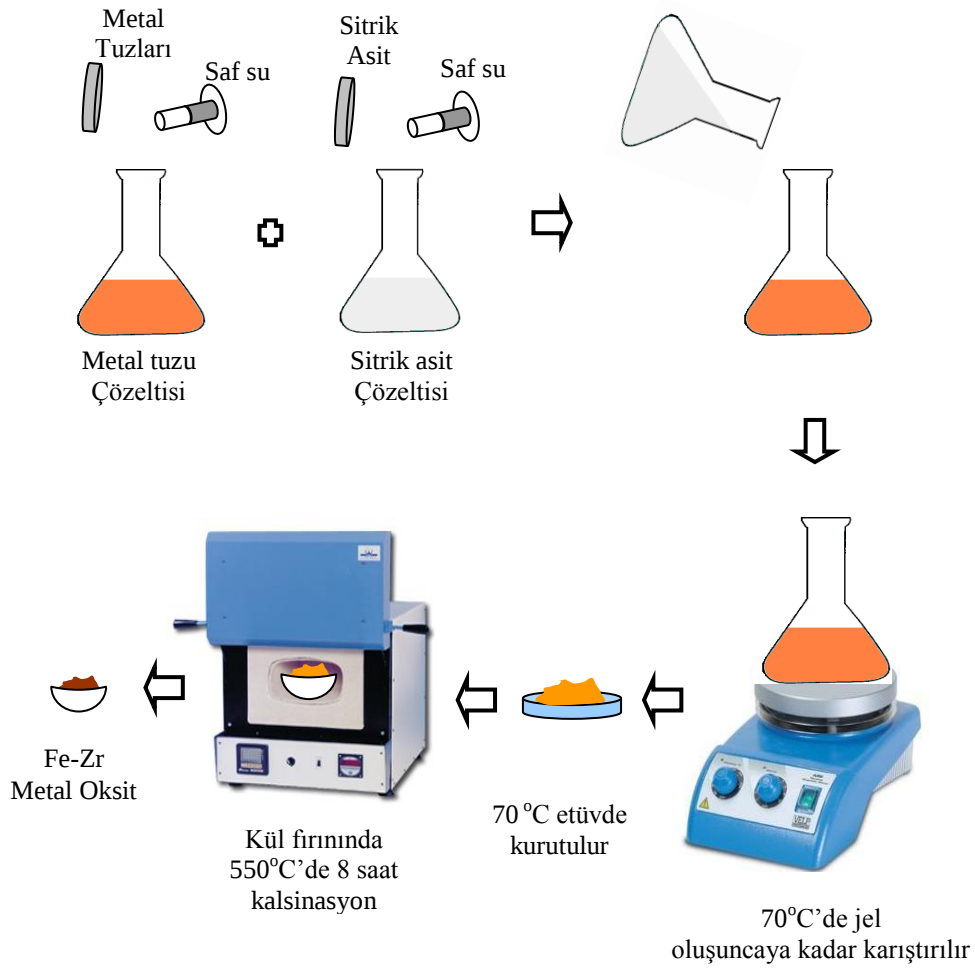
Resim 3.8. Fe-Zr metal oksit sentezinde oluşan katı

- Elde edilen katı numune kül fırınında, 550°C'de 8 saat kalsine edilir. Kalsinasyon basamağı kompleks yapının oluşumu açısından önemlidir. Fe-Zr katalizörünün sentezinde kalsinasyon sonrasında elde edilen numune Resim 3.9'da verilmiştir.



Resim 3.9. Fe-Zr metal oksit katalizör sentezinde kalsinasyon sonrası numune

Kompleksleştirme yöntemi ile metal oksit sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.6'da sunulmuştur.



Şekil 3.6. Kompleksleştirme metodu ile Fe-Zr metal oksit sentez basamaklarının şematik gösterimi

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Çalışma kapsamında sentezlenen saf MCM-41, farklı iki reçete uygulanarak hidrotermal yöntemle, çeşitli Al/Si mol oranlarında sentezlenen Al-MCM-41 malzemeleri, Fe-Zr içeren destekli ve desteksiz katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Karakterizasyon çalışmaları kapsamında, XRD, BET yüzey alanı, EDS, SEM, TPR ve XPS analizleri yapılmıştır.

3.2.1. X-Işını Kırınımı Difraktometrisi (XRD, X-Ray Diffraction)

Çalışmada hazırlanan katalizörlerin XRD analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği'nde yapılmıştır. Analizlerde, Cu Ka radyasyonu ($\lambda=1,5406\text{\AA}$) ve Ringaku marka D/MAX 2200 model cihaz kullanılmıştır. Taramalar, Saf MCM-41 için $1-10^\circ$, diğer katalizörler için $1-90^\circ$ kırınım açıları ve $0,02^\circ$ adım aralığı ile yapılmıştır. XRD analizi sonucunda elde edilen verilerle numunenin kristal yapısının yorumlanması için Eş. 3.1'de verilen Bragg formülü kullanılmıştır. Bragg Eşitliği:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Hazırlanan malzemenin X-ışınları kırınım deseninden yararlanıp, Debye-Scherrer formülü kullanılarak ortalama tanecik boyutu hesaplanabilmektedir. Eş. 3.2'de Scherrer formülü ile tanecik büyüklüğünün nasıl hesaplandığı verilmiştir:

$$L = \frac{n\lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (3.2)$$

Denklemden;

L: Ortalama parça kristal büyüklüğü (Toz taneciğinin çapı).

λ : Kırınımında kullanılan x-ışınının dalga boyu ($1,5406 \text{ \AA}$).

n: Kullanılan cihaza ve malzemeye bağılı sabit.

B: XRD spektrumlarında gözlenen maksimum piklerin yarı maksimumdaki genişliklerinin (FWHM) (Full Width at Half Maximum) radyan cinsinden değeridir.

θ : Dikkate alınan pikin kırınım açısıdır.

Sentezlenen katalizörlerin XRD analizi verileri incelendiğinde esas yapının amorf olduğu gözlenmiş ve bu nedenle Scherrer eşitliği kullanılarak kristal boyut hesaplaması yapılmamıştır. Ancak Bragg eşitliği yardımı ile XRD verileri yorumlanmış ve “Sonuçlar” bölümünde sunulmuştur.

3.2.2. BET (Brunauer, Emmett, Teller) yüzey alanı

Yüzey alanı analizinde kullanılan başlıca yöntem, gaz moleküllerinin katalizör yüzeyine adsorplanması esasına dayanan, “Brunauer, Emmett ve Teller” tarafından geliştirilen BET eşitliğidir. Bu yöntem ile malzemenin yüzey alanı, gözenek boyutu ve dağılımı belirlenebilmektedir.

Single point BET (Tek nokta yüzey alanı)

Sentezlenen katalizörlerin tek nokta yüzey alanı, Gazi Üniversitesi Mühendislik - Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde bulunan Quantachrome Monosorb model sorptometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Cihazın laboratuvar ortamında görünümü Resim 3.10’da sunulmuştur. Cihaz , %30 N₂ - %70 He gazları karışımı ve gaz karışımındaki N₂ gazının, ölçüm yapılacak malzeme yüzeyinde BET eşitliğine göre davranış gösterdiği temeline dayanarak çalışmaktadır. Ölçüm yapılmadan önce gaz karışımı bir süre cihazdan geçirilir, cihaz kararlı hale geldikten sonra kalibrasyonu yapılır. Kalibrasyon yapılırken öncelikle cihaza 1 ml hava enjekte edilir ve cihazın 2,84 değerini okuması beklenir. Okunan bu değer enjekte edilen 1ml havanın yüzey alanı değeridir (2,84 m²/ml N₂). Kalibrasyon işlemi tamamlandıktan sonra yüzey alanı belirlenecek olan katalizör tartılır ve boş numune kabına konur. Daha sonra bu numune kabı, katalizörün neminin uzaklaşması için, cihazın ısıtma

ceketine konur. Nemi giderilmiş olan katalizör cihazın yüzey alanı ölçüm kısmına alınır. Cihaz kararlı hale geldikten sonra numune kabı sıvı azot dolu kaba daldırılır. Bu sırada gaz karışımındaki azot, malzeme yüzeyinde adsorplanır. Adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra sıvı azot kabı kendiliğinden aşağı iner. Daha sonra cihazın sıcak hava üfleme kısmından numune kabına sıcak hava üflenir. Böylece katalizörün yüzeyine adsorplanmış olan azot gazının desorpsiyonu sağlanmış olur. Daha sonra cihazın göstergesinden desorplanan azot gazının m^2 olarak alan değeri okunur. Elde edilen bu değer, yüzey alanı belirlenecek olan numunenin başta ölçülen ağırlığına bölünür ve katalizörün m^2/g biriminde gram başına düşen yüzey alanı belirlenmiş olur. Sentezlenen katalizörlerin tek nokta BET yüzey alanı verileri sonuçlar bölümünde sunulmuştur.



Resim 3.10. Quantachrome Monosorb model sorptometre cihazına ait görünüm

Multi point BET (Çoklu nokta yüzey alanı)

Hazırlanan katalizörlerin çoklu nokta yüzey alanı analizi, Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan QuantoChrome-Autosorb-1C cihazı kullanılarak yapılmıştır. Cihaza bağlı bir bilgisayar ile helyum ve azot gazlarını içeren tüpler bulunmaktadır. Öncelikle cihaz ve bilgisayar açılır, daha sonra helyum ve azot tüpleri açılarak basınç göstergesi 10 psig değerine ayarlanır. Analize başlamadan önce gözeneklerinin açılması için numuneye “degas” işlemi uygulanır. Cihazda “degas” işleminin gerçekleştirildiği iki ayrı istasyon vardır. Numune cihazın ısıtma ceketine konur ve istasyonlardan birine yerleştirilir. Daha sonra bilgisayardaki software yazılımı başlatılarak “autosorb

outgasser ” penceresi açılır. Numune hangi istasyona yerleştirilirse bilgisayardan o istasyon seçilir ve “load” düğmesine basılır. Cihazın üzerinde bulunan “outgas” vanasının ışığı yanınca sıcaklık 150°C’ye ayarlanarak ısıtıcının düğmesi açılır. “Degas” işlemi tamamlandıktan sonra, iki adet sıvı azot kabı doldurulur ve cihaza yerleştirilir. Bilgisayardan “fizisorpsiyon analiz parametreleri penceresi açılır. Numune ile ilgili bilgiler ve analiz için istenen veriler girildikten sonra “start” düğmesine basılır. Analiz tamamlandıktan sonra veriler bilgisayardan alınır. Belirlenen çoklu nokta yüzey alanı değerleri sonuçlar bölümünde sunulmuştur.

3.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM analizleri hazırlanan katalizörlerin morfolojik yapısı hakkında bilgi edinmek amacıyla yapılmıştır. Çalışma kapsamında yapılan SEM analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü’nde bulunan Jeol marka JSM-6400 model cihaz kullanılarak yapılmıştır. Numuneler, çapları yaklaşık 32 mm olan pirinç veya alüminyum numune tutucu üzerine karbon bantla tutturularak yerleştirilir ve 250Å kalınlığında altınla kaplanır. Numunelerin SEM fotoğrafları 20 kV voltaj uygulanarak ve farklı büyütme oranları (3000–5000–10000) ile çekilmiştir. Çekilen SEM fotoğrafları sonuçlar bölümünde sunulmuştur.

3.2.4. Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi (EDS)

EDS analizi, hazırlanan katalizörler içerisinde bulunan metal konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla yapılır. Çalışma kapsamında yapılan EDS analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü’nde bulunan Jeol marka JSM-6400 model cihaz kullanılarak yapılmıştır. Katalizör için EDS analizinde elde edilen değerler sonuçlar bölümünde sunulmuştur.

3.2.5. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Sentezlenen katalizörlerin XPS analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez laboratuvarında bulunan SPECS cihazında yapılmıştır. Analiz sonuçları, Ar⁺ iyon

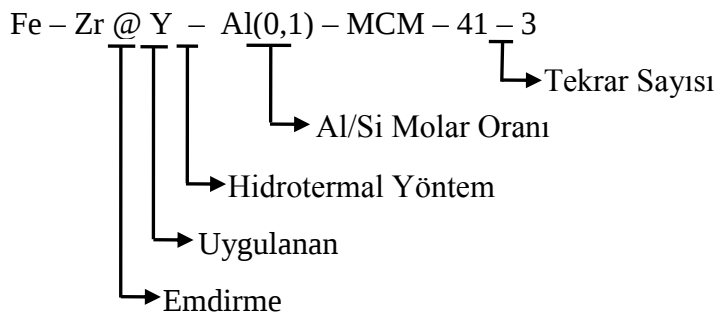
bombardmanı öncesi ve sonrası spektrumlar alınarak değerlendirilmiştir. Ar^+ iyon bombardmanı, 10 dakika boyunca 3000 eV ile numuneye iyon gönderilerek gerçekleştirilmiştir. Analizde X-ışını anodu olarak Mg anot kullanılmıştır.

3.2.6. Fourier Transform Infrared Spectrometresi (FT-IR)

Sentezlenen katalizörlerin FT-IR analizleri Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan "Perkin Emler" marka cihazda gerçekleştirilmiştir. Numuneler agat havanda KBr ile 2/98 kütle oranında, iyice karıştırılıp toz haline getirildikten sonra 200 bar basınç altında, çapı 1,3 cm olan pellet hazırlanır. Analize başlarken, basılan pelletler FT-IR cihazının katı hücre bölmesine yerleştirilir. Daha sonra bu hücre bölmesinden $100 \text{ cm}^3/\text{dak.}$ akış hızında inert He gazı geçirilir. FT-IR analiz sonuçlarının değerlendirilmesi için öncelikle KBr'nin oda sıcaklığında infrared spektrumu alınır ve cihaza bağlı olan bilgisayarda bulunan "spectrum" yazılımıyla aradaki fark alınarak yalnızca numuneye ait infrared spektrumu bulunur. Cihazda gerçekleştirilen analiz sonucuna ait değerlendirmeler $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında yapılmıştır.

Çalışma kapsamında hazırlanan katalizörler ve yapılan karakterizasyon çalışmalarının özetleri Çizelge 3.6'da sunulmuştur.

Hazırlanan katalizörlerin isimlendirilmesi ile ilgili açıklama Şekil 3.7' de verilmektedir:



Şekil 3.7. Hazırlanan katalizörlerin isimlendirilmesi ile ilgili açıklama

Çizelge 3.6. Sentezlenen katalizörler ve yapılan karakterizasyon çalışmaları

Numune	Sentez Yöntemi	BET	XRD	SEM	EDS	TPR	XPS
Saf MCM-41-1	Hidrotermal Sentez	√	√	-	-	-	-
Saf MCM-41-2	Hidrotermal Sentez	√	-	-	-	-	-
Saf MCM-41-3	Hidrotermal Sentez	√	√	-	-	-	-
Saf MCM-41-4	Hidrotermal Sentez	√	√	-	-	-	-
Saf MCM-41-5	Hidrotermal Sentez	√	√	√	-	-	-
Y-Al(0,1)-MCM-41-1	Doğrudan Hidrotermal Sentez-Reçete-2	√	√	-	-	-	-
Y-Al(0,1)-MCM-41-2	Doğrudan Hidrotermal Sentez-Reçete-2	√	√	-	-	-	-
Y-Al(0,1)-MCM-41-3	Doğrudan Hidrotermal Sentez-Reçete-2	√	√	√	-	-	-
Y-Al(0,05)-MCM-41	Doğrudan Hidrotermal Sentez-Reçete-2	√	√	√	√	-	-
Y-Al(0,2)-MCM-41	Doğrudan Hidrotermal Sentez-Reçete-2	√	√	√	√	-	-
E-Al(0,1)-MCM-41-1	Doğrudan Hidrotermal Sentez-Reçete-1	√	√	-	-	-	-
E-Al(0,1)-MCM-41-2	Doğrudan Hidrotermal Sentez-Reçete-1	√	√	-	-	-	-
E-Al(0,1)-MCM-41-3	Doğrudan Hidrotermal Sentez-Reçete-1	√	√	√	√	-	-
E-Al(0,1)-MCM-41-4	Doğrudan Hidrotermal Sentez-Reçete-1	√	√	-	-	-	-
E-Al(0,1)-MCM-41-5	Doğrudan Hidrotermal Sentez-Reçete-1	√	√	-	-	-	-
E-Al(0,05)-MCM-41	Doğrudan Hidrotermal Sentez-Reçete-1	√	√	√	√	-	-
Fe-Zr @ MCM-41	Emdirme	√	√	√	√	√	√
Fe@Y-Al(0,1)-MCM-41-3	Emdirme	√	√	√	√	-	-
Zr@Y-Al(0,1)-MCM-41-3	Emdirme	√	-	-	√	-	-
Fe-Zr@Y-Al(0,1)-MCM-41-3	Emdirme	√	√	-	√	√	√
Fe-Zr-1 (Eşmolar)	Kompleksleştirme	√	√	-	-	-	-
Fe-Zr-2 (Eşmolar)	Kompleksleştirme	√	√	-	-	-	-
Fe-Zr-3 (Eşmolar)	Kompleksleştirme	√	-	-	-	-	-
Fe-Zr-4 (Eşmolar)	Kompleksleştirme	√	√	√	√	√	√

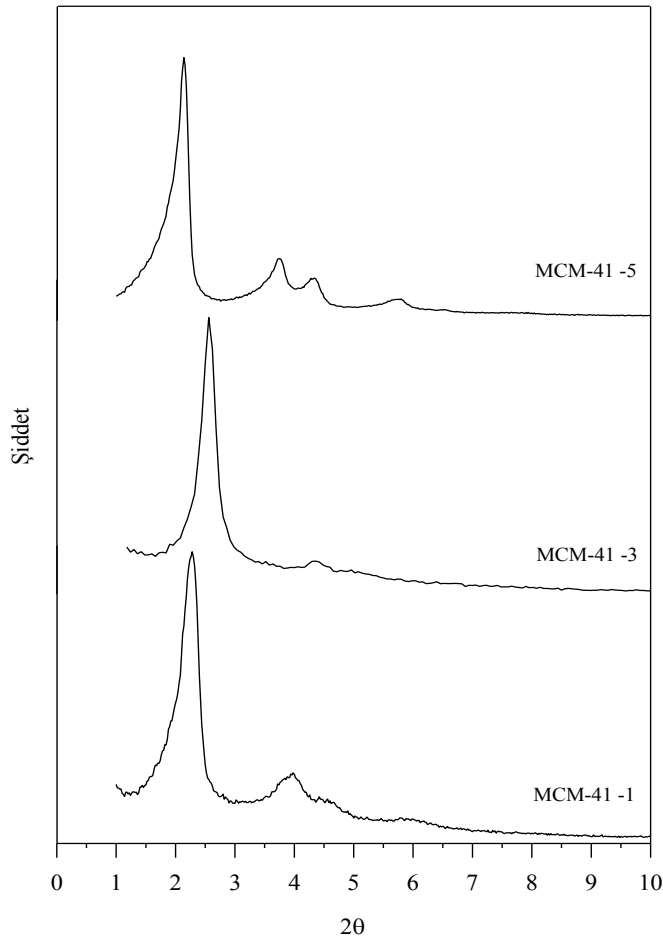
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Bu bölümde, çalışma kapsamında hazırlanan tekli ve karışık Fe-Zr metal oksit katalizörlerinin fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan karakterizasyon çalışmalarının sonuçları dört bölüm altında sunulmuştur. Birinci bölümde, hazırlanan Saf MCM-41 katalizörlerinin sentez ve karakterizasyon sonuçları, ikinci bölümde hidrotermal yöntemle farklı iki reçete kullanılarak ve farklı Al/Si oranlarında hazırlanan Al-MCM-41 katalizörlerinin sentez ve karakterizasyon sonuçları, üçüncü bölümde emdirme yöntemi ile hazırlanan, eşmolar ve kütlece %15 metal (Fe-Zr) içeren MCM-41 destekli katalizörlerin sentez ve karakterizasyon sonuçları ve son bölümde kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan eşmolar oranda Fe ve Zr içeren metal oksit katalizörlerin sentez ve karakterizasyon sonuçları ve değerlendirmeleri yer almaktadır.

4.1. Saf MCM-41 Katalizörlerinin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları

Saf MCM-41 hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmış ve istenilen özellikte ürün elde edebilmek amacıyla sentez beş defa tekrarlanmıştır. Çalışma kapsamında aynı şartlarda hazırlanan saf MCM-41 malzemelerinin yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi için elde edilen X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.1’de sunulmuştur. XRD sonuçları MCM-41 bölgesi için 2θ ’da $1-10^\circ$ açı aralığında yorumlanmıştır. Analiz sonuçları, 1992 yılında Kresge ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada yer alan MCM-41’in karakteristik pikleri ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir [8]. Şekil 4.1’de görüldüğü gibi sentezlenen saf MCM-41 malzemelerinde MCM-41 malzemesine ait 2θ : $2,22^\circ$ açısındaki karakteristik ana pik mevcuttur. Ayrıca MCM-41-1 ve MCM-41-5 numunelerinde MCM-41 yapısının diğer karakteristik pikleri gözlenmektedir (2θ : $3,85^\circ$, $4,46^\circ$, $5,93^\circ$).

Elde edilen analiz verileri “Bragg yasası” kullanılarak değerlendirilmiş ve elde edilen d(Å) değerleri, Kresge ve arkadaşlarının çalışmaları ile karşılaştırılarak Çizelge 4.1’de sunulmuştur.



Şekil 4.1. Aynı şartlarda hazırlanan saf MCM-41 malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.1. Sentezlenen MCM-41 malzemelerinin XRD ve d (Å) değerleri

Numune Adı	XRD Sonuçları			Literatür Verileri [8]		
	2θ	d (Å)	I/I ₀	2θ	d (Å))	I/I ₀
MCM-41-1	2,36	37,43	100	2,22	39,80	100
	3,96	22,31	13	3,85	22,90	12
	4,52	19,55	8	4,46	19,80	8
	5,96	14,83	4	5,93	14,90	5
	2,56	34,51	100	2,22	39,80	100
MCM-41-3	3,64	24,27	11	3,85	22,90	12
	4,36	20,27	9	4,46	19,80	8
	6,04	14,63	5	5,93	14,90	5
	2,14	41,25	100	2,22	39,80	100
MCM-41-5	3,76	23,48	14	3,85	22,90	12
	4,34	20,34	9	4,46	19,80	8
	5,78	15,28	5	5,93	14,90	5

Çalışma kapsamında sentezlenen saf MCM-41 malzemelerinin tek nokta yüzey alanları ölçülmüştür. MCM-41-5 malzemesinin ise azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi yapılmıştır. Hazırlanan katalizörlerin BET sonuçları Çizelge 4.2’de sunulmuştur. Elde edilen verilere göre MCM-41-2 ve MCM-41-4’ün yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. Diğer MCM-41 malzemeleri ise birbirine yakın ve literatürdeki değerle [8] uyumlu yüzey alanına sahiptir. Literatürde MCM-41 malzemesinin yüzey alanı değeri $\geq 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak rapor edilmektedir

Çizelge 4.2. Sentezlenen Saf MCM-41 malzemelerinin BET sonuçları

Numune	Tek Nokta Yüzey Alanı (m^2/g)	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, nm	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Hacmi, cc/g
MCM-41-1	1387*	-	-
MCM-41-2	1819*	-	-
MCM-41-3	1360*	-	-
MCM-41-4	1541*	-	-
MCM-41-5	1013**	2,791**	1,189**

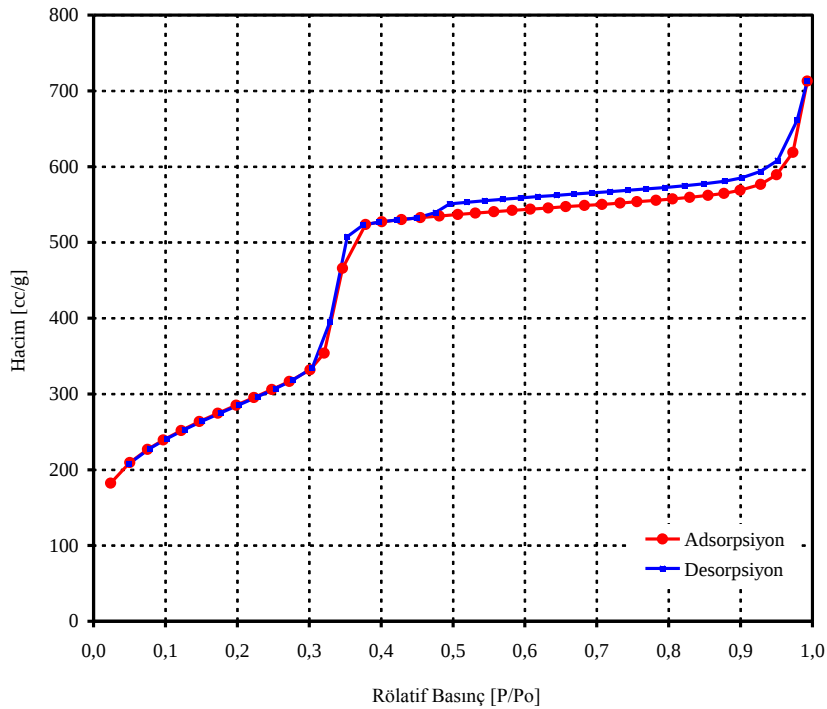
* Quantachrome Monosorb model sorptometre cihazı ile yapılan BET analiz sonucu

** Quantochrome-Autosorb-1C cihazı ile yapılan BET analiz sonucu

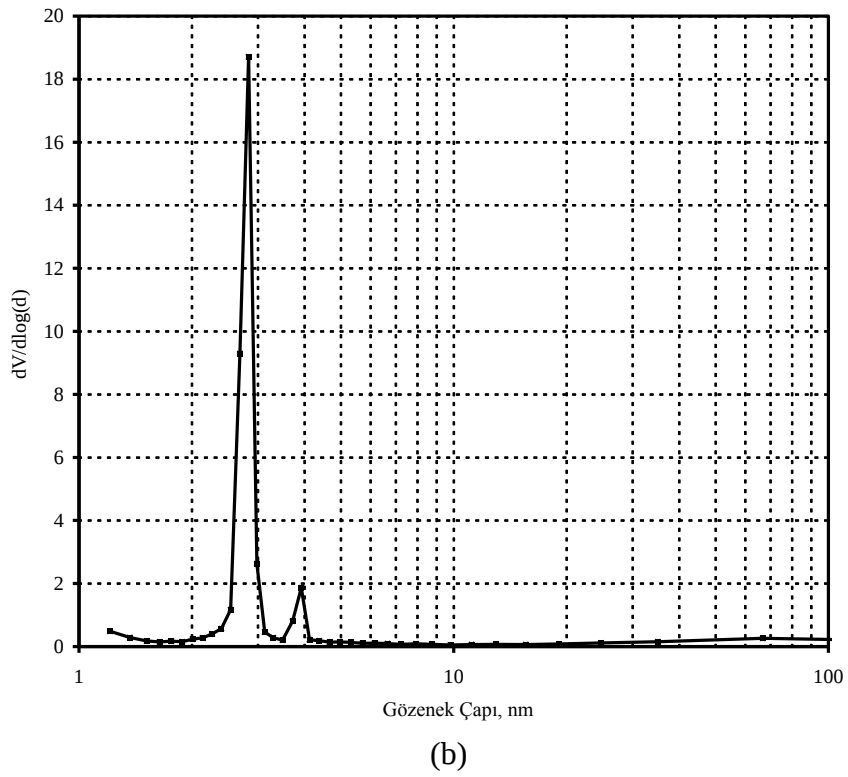
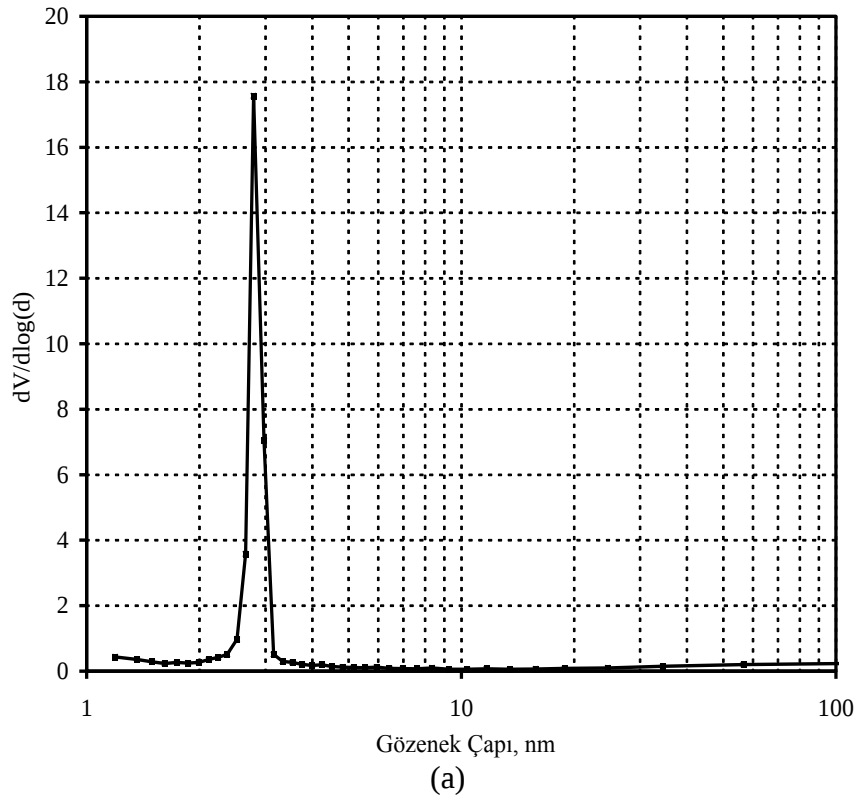
Çalışma kapsamında sentezlenen MCM-41 malzemelerinden MCM-41-5 ’in farklı bağıl basınçlarda (P/P_0) belirlenen azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.2.’de sunulmuştur. Bu izotermin tip IV izoterm ile uyumlu olduğu görülmüştür ve bu sonuç sentezlenen MCM-41-5 ’in, MCM-41 malzemesinden beklendiği gibi, mezogözenekli yapıda bir malzeme olduğunu göstermektedir. Ayrıca adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi arasında çok az histerisis görülmektedir. Bu durum sentezlenen MCM-41-5 malzemesinin düzenli (uniform) gözenek boyut dağılımına sahip olduğunu göstermektedir.

MCM-41-5 malzemesinin BJH (Baret-Joiner-Halenda) adsorpsiyon ve desorpsiyon yöntemi ile belirlenen gözenek çapı dağılımı Şekil 4.3 ’de verilmiştir. Adsorpsiyon

verilerine göre belirlenen gözenek boyut dağılımında tek dağılımlı yapı gözlenirken, desorpsiyon verilerine göre belirlenen gözenek boyut dağılımında çift dağılımlı yapı gözlenmiştir. BJH adsorpsiyon yöntemi ile belirlenen gözenek çapı dağılımına göre gözenek çapının 2,8 nm olduğu ve MCM-41-5 malzemesinin düzenli (uniform) gözenek boyut dağılımına sahip olduğu gözlenmektedir. BJH desorpsiyon yöntemi ile belirlenen gözenek çapı dağılımına göre, adsorpsiyon eğrisinde olduğu gibi 2,8 nm çapında gözeneklerin olduğu, bunun yanı sıra yaklaşık 4 nm çapındaki gözeneklerin de bulunduğu gözlenmektedir. MCM-41-5 malzemesinin BJH yöntemine göre adsorpsiyon gözenek çapı 2,791 nm, desorpsiyon gözenek çapı ise 2,836 nm olarak elde edilmiştir. BJH yöntemi ile elde edilen bu gözenek çapı değerleri sentezlenen MCM-41-5 malzemesinin mezogözenekli yapıda bir malzeme olduğunu göstermektedir. MCM-41-5 numunesine ait Quantochrome-Autosorb-1C cihazı ile yapılan BET analizi verileri EK-7’ de sunulmuştur.

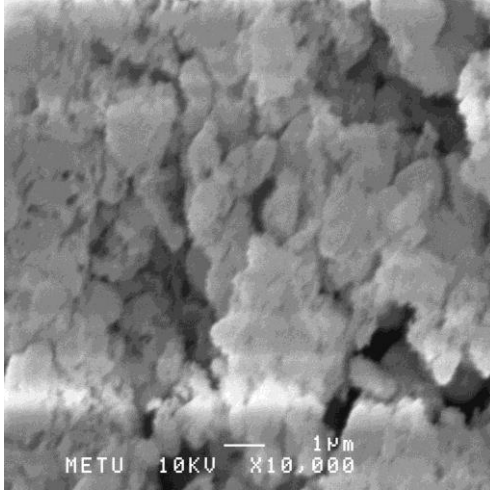


Şekil 4.2. MCM-41-5 numunesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 4.3. MCM-41-5 malzemesinin,
a) BJH adsorpsiyon yöntemi ile belirlenen gözenek çapı dağılımı
b) BJH desorpsiyon yöntemi ile belirlenen gözenek çapı dağılımı

MCM-41-5 malzemesinin morfolojik yapısının belirlenmesi amacıyla çekilen SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) fotoğrafları Resim 4.1’de sunulmuştur. SEM fotoğrafından küçük partiküller ve topaklaşma gözlenmektedir. MCM-41-5 malzemesinin farklı büyütmeyle alınan SEM fotoğrafları EK-9’ da verilmektedir.



Resim 4.1. MCM-41-5 malzemesinin SEM fotoğrafı (10 000 büyütme)

Aynı şartlarda hazırlanan MCM-41 malzemelerinin karakterizasyon çalışmaları sonucunda tekrarlanabilirliğin gerçekleştiği ve Literatür ile uyumlu MCM-41 özelliklerinin sağlanabildiği gözlemlenmektedir.

4.2. Al-MCM-41 Katalizörlerinin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları

Alüminyumun MCM-41 malzemesinin yapısını nasıl etkilediğini belirleyebilmek amacıyla yapısında Al bulunduran MCM-41 malzemesi iki farklı reçete ile hidrotermal yöntem kullanılarak hazırlanmıştır. Özaydın ve ark., 2008, yaptıkları çalışmadan uyarlanan, Reçete-1 adı verilen sentez çalışmasında alüminyum, silika kaynağından sonra çözeltiye ilave edilmektedir. Wang ve ark., 2009, yaptıkları çalışmadan uyarlanan, Reçete-2 adı verilen sentez çalışmasında, amonyak ile yüzey aktif madde çözeltisinin pH ayarlaması yapıldıktan sonra alüminyum ve silika kaynakları aynı anda çözeltiye ilave edilmektedir. Reçete-1 ile hazırlanan numuneler Çizelge 4.3’de, Reçete-2 ile hazırlanan numuneler Çizelge 4.4’de sunulmuştur.

Çizelge 4.3. Reçete-1 ile hazırlanan farklı Al/Si oranlarındaki malzemeler

Numune	Sentez Çözeltisindeki Al/Si Mol Oranı
E-Al(0,05)-MCM-41	0,05
E-Al(0,1)-MCM-41-1	0,1
E-Al(0,1)-MCM-41-2	0,1
E-Al(0,1)-MCM-41-3	0,1
E-Al(0,1)-MCM-41-4	0,1
E-Al(0,1)-MCM-41-5	0,1

Çizelge 4.4. Reçete-2 ile hazırlanan farklı Al/Si oranlarındaki malzemeler

Numune	Sentez Çözeltisindeki Al/Si Mol Oranı
Y-Al(0,05)-MCM-41	0,05
Y-Al(0,1)-MCM-41-1	0,1
Y-Al(0,1)-MCM-41-2	0,1
Y-Al(0,1)-MCM-41-3	0,1
Y-Al(0,2)-MCM-41	0,2

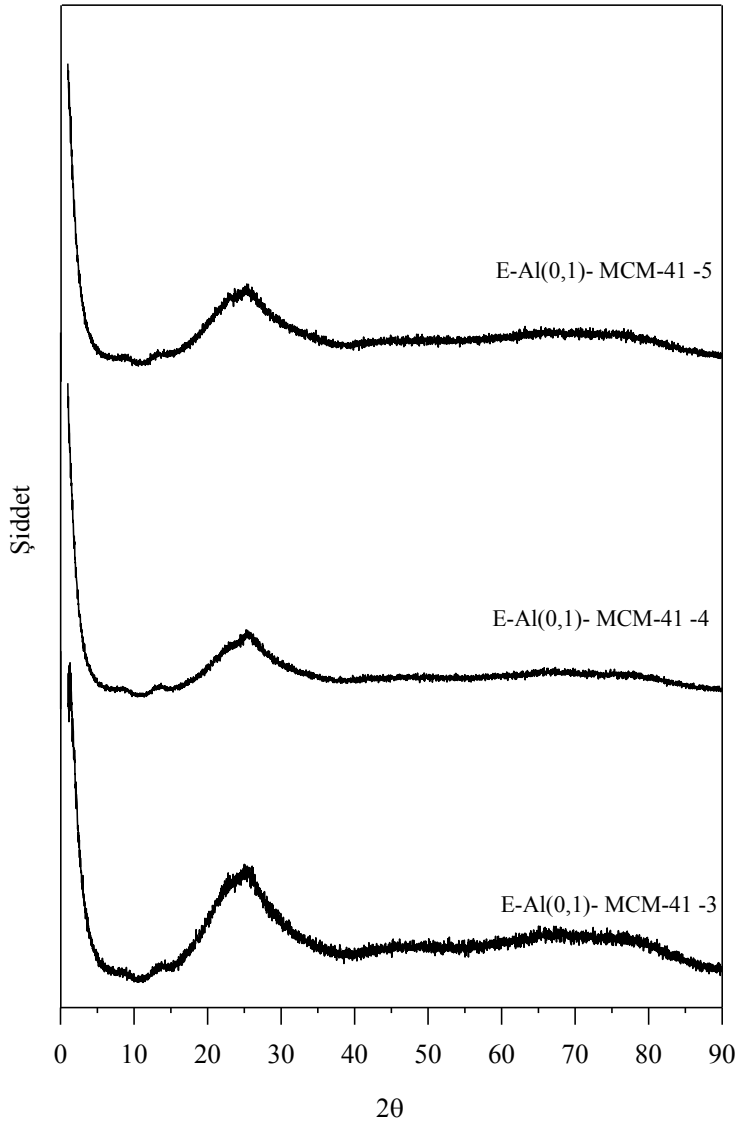
Al-MCM-41 malzemelerinin karakterizasyon çalışmaları alt başlıklar halinde aşağıda özetlenmektedir.

4.2.1. Reçete-1 ile hazırlanan E-Al-MCM-41 katalizörlerinin sentez ve karakterizasyon sonuçları

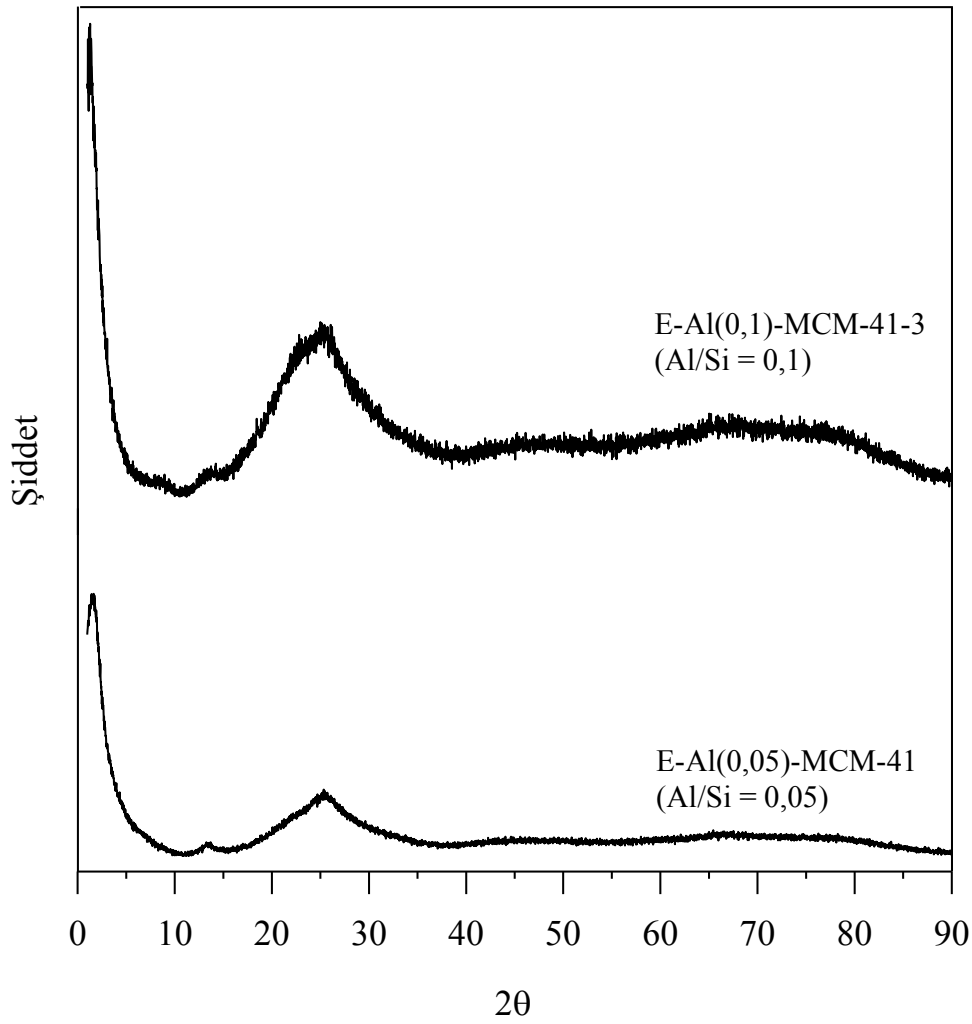
Reçete-1 uygulanarak hidrotermal sentez yöntemiyle iki farklı Al/Si mol oranına sahip Al-MCM-41 katalizörleri sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin, sentez çözeltisindeki Al/Si mol oranı sırası ile 0,1 ve 0,05'tir. Aynı özelliklerde ürün elde edilebilmesi için tekrar sentezleri yapılmıştır. Aynı şartlarda tekrarlanan ve sentez çözeltisindeki Al/Si mol oranı 0,1 olan E-Al(0,1)-MCM-41 katalizörlerine ait X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.4'de verilmiştir. Alüminyum içerikli bu katalizörlerin XRD analizinde $1-90^\circ$ kırınım açısı aralığı kullanılmıştır. X-ışını kırınım desenlerinde MCM-41 yapısına ait ana karakteristik pik gözlemlenirken Al yapısına ait pik

gözlenmemiştir. Ayrıca yaklaşık $2\theta:20-30^\circ$ açısı aralığında amorf silika yapısına ait pik gözlenmektedir.

Alüminyum miktarının etkisinin görülebilmesi amacıyla Reçete-1 ile hazırlanan ve yapısında farklı oranlarda Al bulunduran katalizörlere ait X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.5’de verilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin sentez çözeltisindeki Al/Si mol oranı sırasıyla 0,05 ve 0,1’dir. Her iki numunedeki de MCM-41 yapısına ait ana pik gözlemlenirken Al yapısına ait pik gözlenmemektedir.



Şekil 4.4. Reçete-1 ile aynı şartlarda hazırlanan Al-MCM-41 (Al/Si=0,1) katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri



Şekil 4.5. Reçete-1 ile değişik Al/Si oranlarında sentezlenen Al-MCM-41 katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri

Reçete-1 ile hazırlanan ve farklı Al/Si mol oranlarına sahip E-Al-MCM-41 katalizörlerinin EDS analizleri yapılarak MCM-41 yapısına hidrotermal yöntemle yüklenen Alüminyumun atomik ve kütlece konsantrasyonları belirlenmiş ve sentez çözeltisindeki oranları ile karşılaştırılmıştır. Katalizörlere ait EDS analizlerinin sonuçları Çizelge 4.5’de sunulmuştur. E-Al(0,05)-MCM-41 ve E-Al(0,1)-MCM-41-3 numunelerine ait EDS analizi grafikleri ve EDS analizi sonuçları EK-6’ da verilmektedir. E-Al-MCM-41 numunelerine ait EDS analizleri sonucuna göre; E-Al(0,1)-MCM-41-3 numunesinde katalizörün sentezi sırasında çözeltide buluna Al/Si mol oranıyla, kalsinasyon sonrasında MCM-41 yapısına yüklenen Al/Si mol oranının tutarlı olduğu görülmektedir.

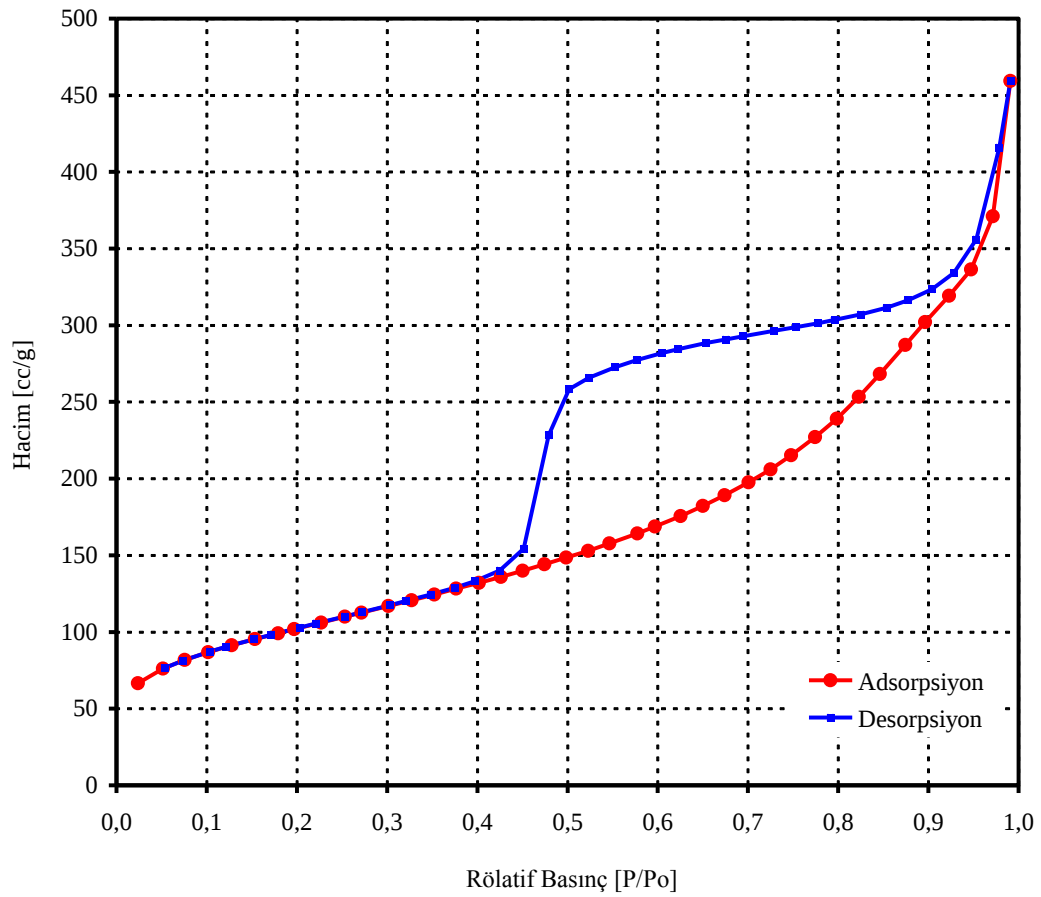
Çizelge 4.5. Reçete-1 ile hazırlanan E-Al-MCM-41 katalizörlerinin EDS sonuçları

Numune	Al/Si Mol Oranı	
	Sentez Çözeltisindeki	EDS
E-Al(0,1)-MCM-41-3	0,1	0,097
E-Al(0,05)-MCM-41	0,05	0,06

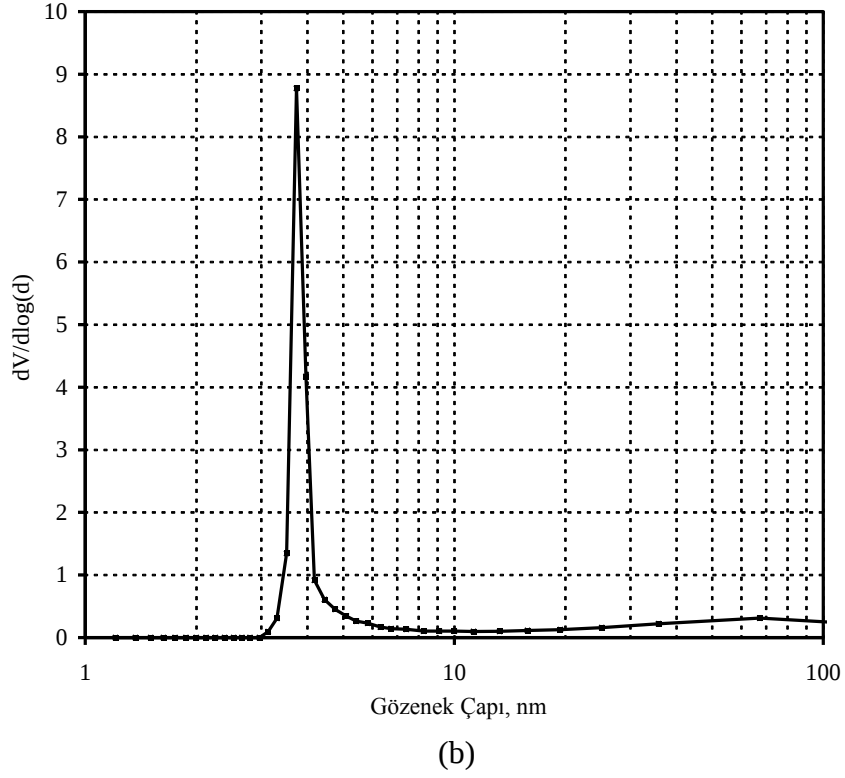
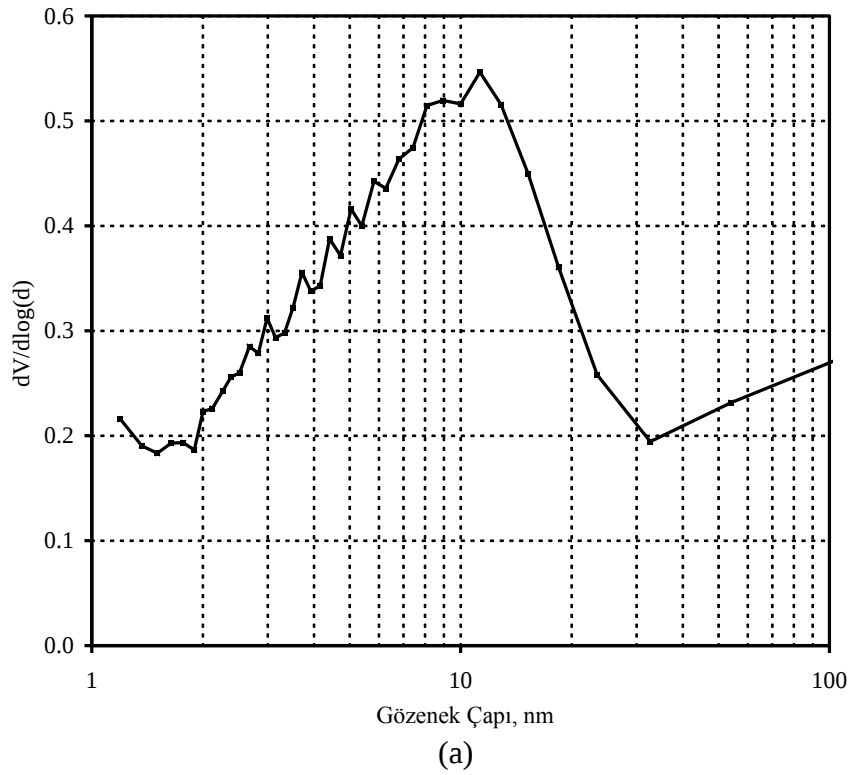
Çalışma kapsamında Reçete-1 ile sentezlenen E-Al-MCM-41 malzemelerinin BET yüzey alanı ölçümleri yapılmıştır. Bu malzemelerden, Al/Si mol oranı 0,1 olan E-Al(0,1)-MCM-41-3 malzemesinin ise azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Sentezlenen numunelerin yüzey alanı sonuçları Çizelge 4.6’da verilmiştir. E-Al(0,05)-MCM-41 ve E-Al(0,1)-MCM-41-3 numunelerine ait Quantochrome-Autosorb-1C cihazı ile yapılan BET analizi verileri EK-7’ de sunulmuştur. Reçete-1 uygulanarak aynı şartlarda tekrarlanan ve sentez çözeltisindeki Al/Si mol oranı 0,1 olan Al-MCM-41 numunelerinde yüzey alanı değerleri E-Al(0,1)-MCM-41-5 numunesi haricinde birbirlerine yakın bulunmuştur. Sentez çözeltisindeki Al/Si mol oranının artışı ile beraber beklenildiği gibi yüzey alanında azalma gözlenmektedir.

E-Al(0,1)-MCM-41-3 malzemesinin 77K’de ve farklı bağıl basınçlarda (P/P_0) belirlenen azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.6.’da sunulmuştur. Bu izotermin tip II izoterm ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bu izoterm farklı boyutta ve ince dar gözenekler (“slit shaped”) içeren bir yapının oluştuğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerindeki histerisis davranışı malzemenin, farklı boyut ve şekilde birbirine bağlı gözeneklerin varlığından kaynaklanan kompleks gözenek yapısına sahip olduğunu göstermektedir. E-Al(0,1)-MCM-41-3 malzemesinin BJH (Baret-Joiner-Halenda) adsorpsiyon ve desorpsiyon yöntemi ile belirlenen gözenek çapı dağılımı Şekil 4.7’de verilmiştir. BJH desorpsiyon yöntemi ile belirlenen gözenek çapı dağılımında 3,7 nm çapında keskin bir pik gözlenirken, adsorpsiyon yöntemi ile belirlenen gözenek çapı dağılımında keskin bir pik gözlenmemiştir. BJH yöntemine göre adsorpsiyon gözenek çapı 1,20 nm, desorpsiyon gözenek çapı ise 3,74 nm olarak elde edilmiştir. BJH yöntemi ile elde edilen bu gözenek çapı değerleri E-Al(0,1)-MCM-41-3 malzemesinin mezogözenekli

yapıda olduğunu ve çalışma kapsamında sentezlenen MCM-41-5 malzemesi ile karşılaştırıldığında MCM-41'in yapısına Al yüklendiğinde ortalama gözenek çapının azaldığını göstermektedir.



Şekil 4.6. E-Al(0,1)-MCM-41-3 numunesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 4.7. E-Al(0,1)-MCM-41-3 numunesinin
 a) BJH adsorpsiyon yöntemi ile belirlenen gözenek çapı dağılımı
 b) BJH desorpsiyon yöntemi ile belirlenen gözenek çapı dağılımı

Çizelge 4.6. Reçete-1 ile hazırlanmış E-Al-MCM-41 katalizörlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

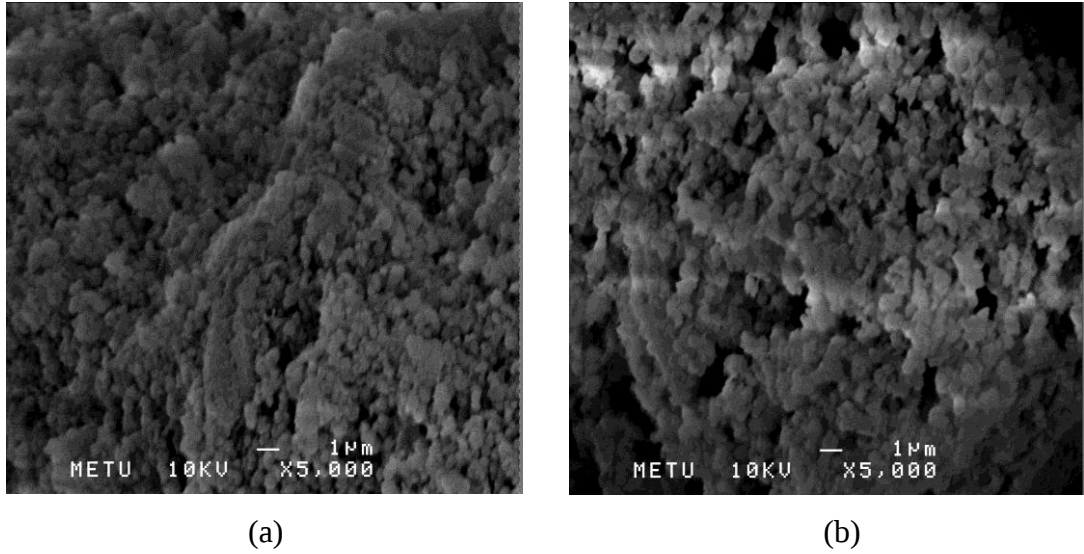
Numune	Al/Si mol oranı, EDS	Tek Nokta Yüzey Alanı, m ² /g	d ₁₀₀ , nm	İki Gözenek Merkezi Arasındaki Uzaklık, nm (a ***)	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, nm (a)	Gözenek Duvar Kalınlığı, nm	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Hacmi, cc/g
MCM-41-5	-	1013**	4,13	4,77	2,79**	1,98	1,189**
E-Al(0,05)-MCM-41	0,06	968*	4,59	5,30	-	-	-
E-Al(0,1)-MCM-41-1	-	470*	-	-	-	-	-
E-Al(0,1)-MCM-41-2	-	480*	-	-	-	-	-
E-Al(0,1)-MCM-41-3	0,097	356**	4,09	4,69	1,195**	3,495	0,721**
E-Al(0,1)-MCM-41-4	-	460*	4,20	4,85	-	-	-
E-Al(0,1)-MCM-41-5	-	330*	4,24	4,89	-	-	-

* Quantachrome Monosorb model sorptometre cihazı ile yapılan BET analiz sonucu

** Quantochrome-Autosorb-1C cihazı ile yapılan BET analiz sonucu

$$*** a = \frac{2 \times d_{100}}{\sqrt{3}}$$

Reçete-1 ile ve değişik Al/Si oranlarında sentezlenen E-Al(0,05)-MCM-41 ve E-Al(0,1)-MCM-41-3 malzemelerinin SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) fotoğrafları Resim 4.2’de sunulmuştur. SEM fotoğraflarında MCM-41’in yapısına yüklenen alüminyum miktarı arttıkça partikül yapılarında büyüme gözlenmektedir.

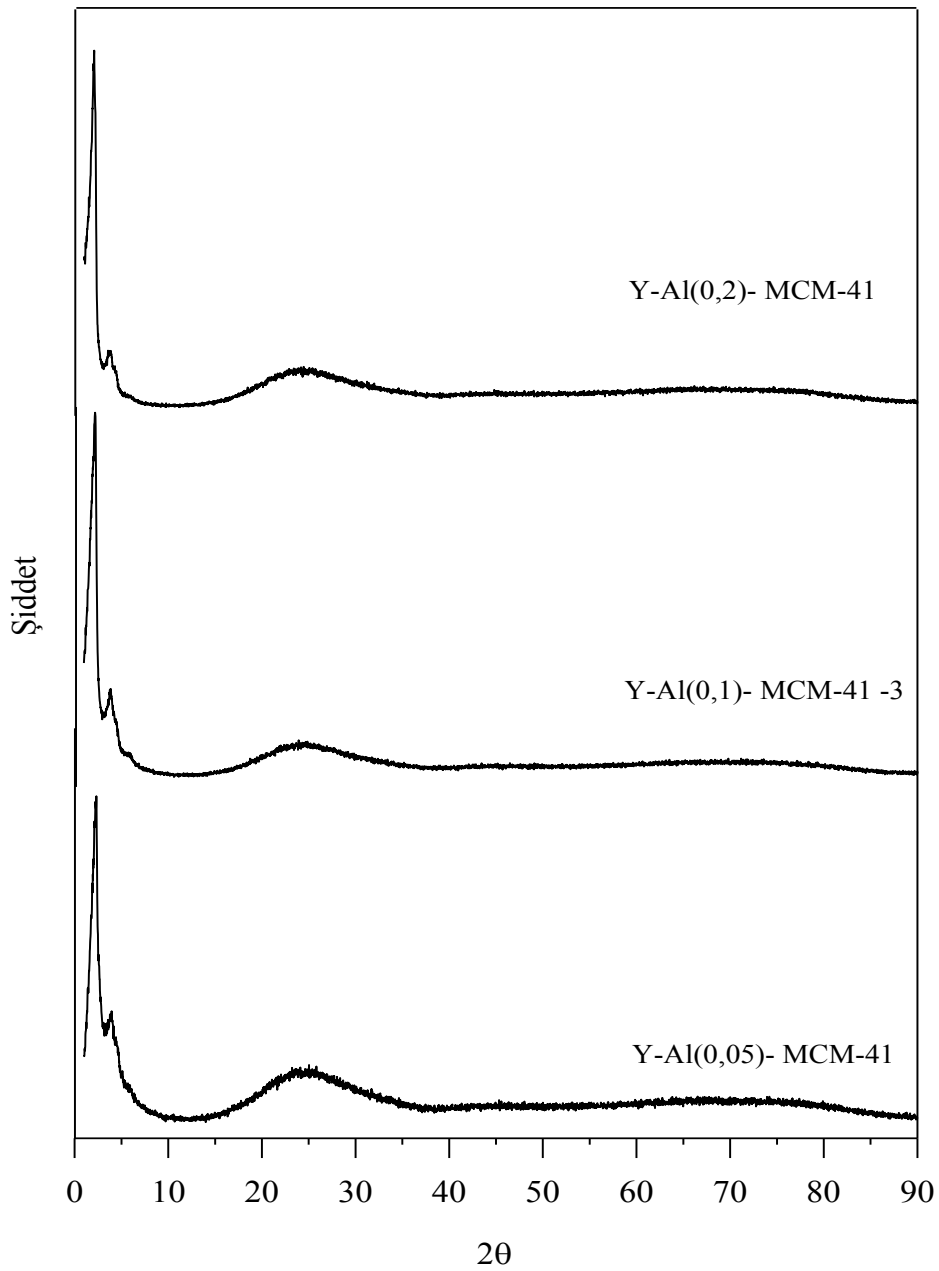


Resim 4.2. a) E-Al(0,05)-MCM-41, b) E-Al(0,1)-MCM-41 numunelerine ait SEM fotoğrafları (5 000 büyütme)

4.2.2. Reçete-2 ile hazırlanan Y-Al-MCM-41 katalizörlerinin sentez ve karakterizasyon sonuçları

Reçete-2 uygulanarak hidrotermal sentez yöntemiyle farklı Al/Si mol oranına sahip (0,05 ve 0,1 ve 0,2) Al-MCM-41 katalizörleri sentezlenmiştir. Aynı özellikte ürün elde etmek amacıyla sentez çözeltisindeki Al/Si mol oranı 0,1 olan Y-Al(0,1)-MCM-41 katalizörünün tekrar sentezleri yapılmıştır. Aynı şartlarda tekrarlanan ve sentez çözeltisindeki Al/Si mol oranı 0,1 olan Y-Al(0,1)-MCM-41 katalizörlerine ait X-ışını kırınım desenleri EK-1’de verilmektedir. Alüminyum miktarının etkisinin görülebilmesi amacıyla Reçete-2 ile hazırlanan ve yapısında farklı oranlarda Al bulunduran (Al/Si mol oranı: 0,05, 0,1 ve 0,2) katalizörlere ait X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.8’de verilmiştir. Alüminyum içerikli bu katalizörlerin XRD

analizinde $1-90^\circ$ kırınım açısı aralığı kullanılmıştır. Her üç numunede de MCM-41 yapısına ait ana pik ($2\theta:2,22^\circ$) gözlemlenirken Al yapısına ait pik gözlenmemektedir. Ayrıca yaklaşık $2\theta:20-30^\circ$ açısı aralığında amorf silika yapısına ait pik gözlenmektedir. Çizelge 4.7’ de Y-Al(0,1)-MCM-41-3 numunesine ait XRD analizi sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.8. Reçete-2 ile değişik Al/Si oranlarında sentezlenen Al-MCM-41 katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.7. Y-Al(0,1)-MCM-41-3 numunesine ait XRD analizi ve d-değerleri

Sentezlenen Numune	2θ :1-10° için XRD Sonuçları			MCM-41 için Literatür Verileri [8]		
Y-Al(0,1)-MCM-41-3	2θ	d (Å)	I/Io	2θ	d (Å)	I/Io
	2,24	39,41	100	2,22	39,80	100
	3,60	24,52	18	3,85	22,90	12
	4,48	19,70	14	4,46	19,80	8
	-	-	-	5,93	14,90	5

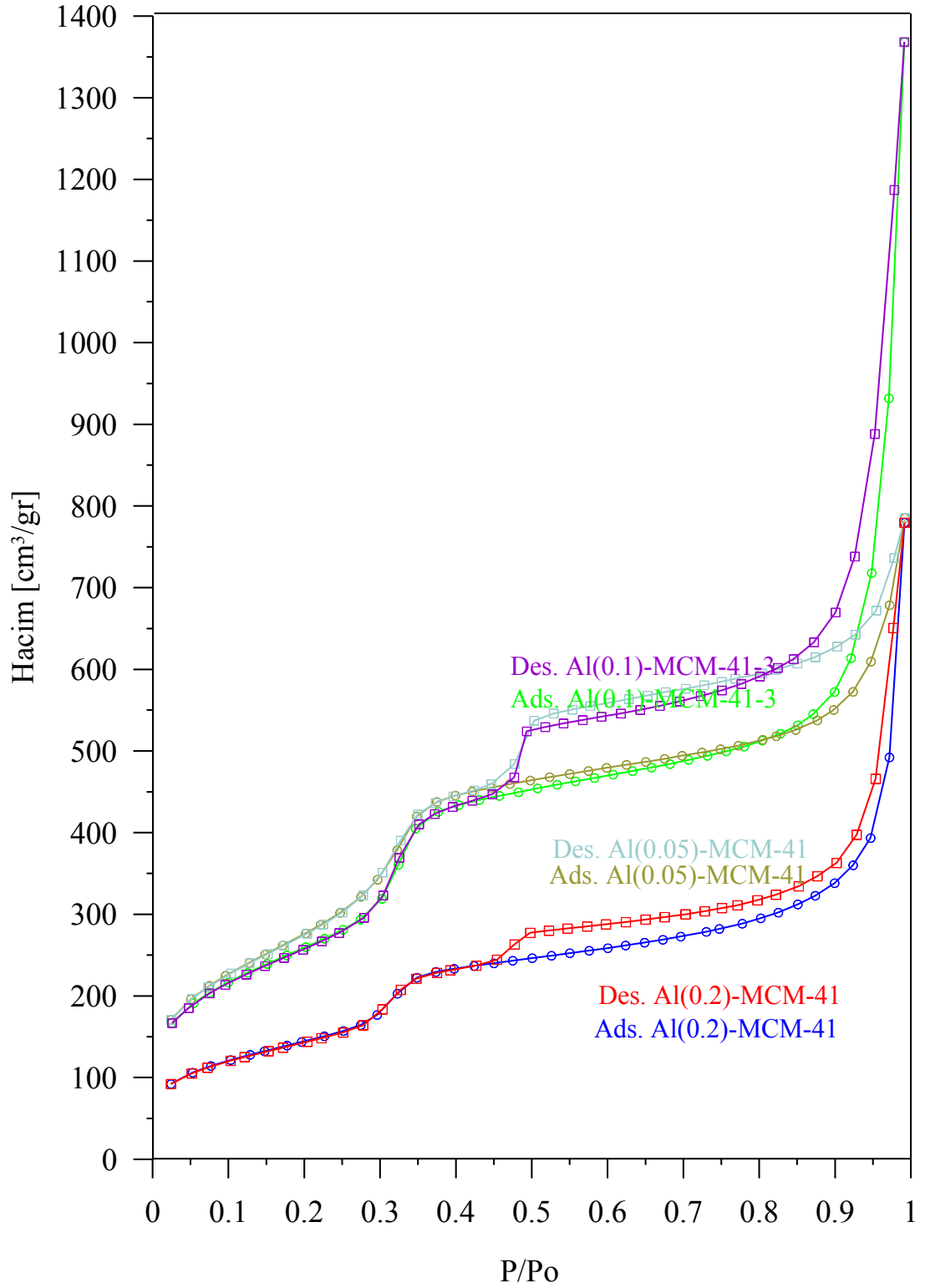
Reçete-2 ile hazırlanan ve farklı Al/Si mol oranlarına sahip Y-Al-MCM-41 katalizörlerinin EDS analizleri yapılarak MCM-41 yapısına hidrotermal yöntemle yüklenen Alüminyumun atomik ve kütlece konsantrasyonları belirlenmiş ve sentez çözeltisindeki oranları ile karşılaştırılmıştır. Katalizörlerin EDS sonuçları Çizelge 4.8’de verilmiştir. Y-Al(0,05)-MCM-41, Y-Al(0,1)-MCM-41-3 ve Y-Al(0,2)-MCM-41 numunelerine ait EDS analizi grafikleri ve EDS analizi sonuçları EK-6’ da verilmektedir. Y-Al-MCM-41 numunelerine ait EDS analizleri sonucuna göre; Y-Al-MCM-41 katalizörlerinin sentezi sırasında çözeltide buluna Al/Si mol oranıyla, kalsinasyon sonrasında MCM-41 yapısına yüklenen Al/Si mol oranının tutarlı olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.8. Reçete-2 ile hazırlanan Y-Al-MCM-41 katalizörlerinin EDS sonuçları

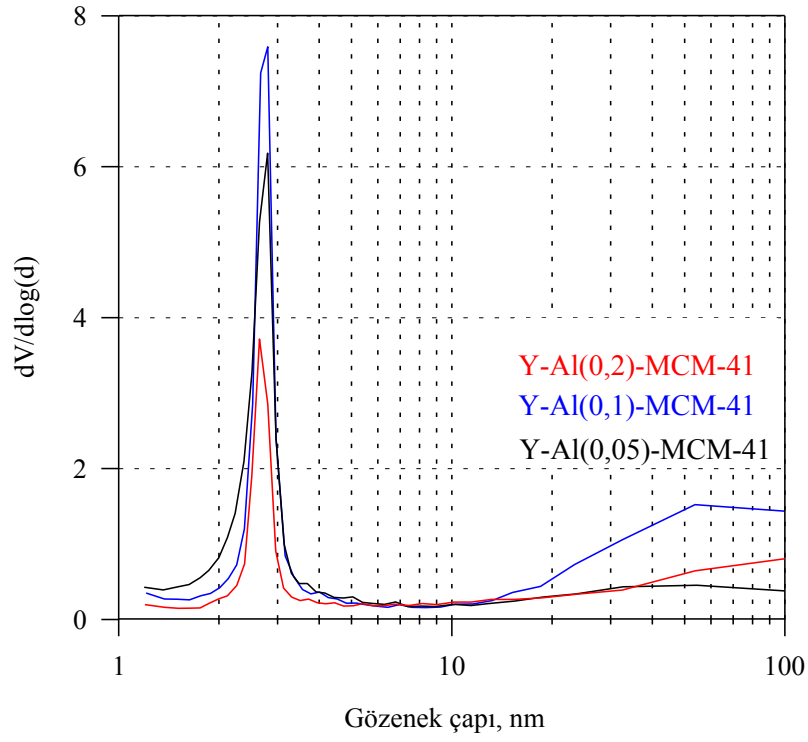
Numune	Al/Si Mol Oranı	
	Sentez Çözeltisindeki	EDS
Y-Al(0,05)-MCM-41	0,05	0,06
Y-Al(0,1)-MCM-41-1	0,1	-
Y-Al(0,1)-MCM-41-2	0,1	-
Y-Al(0,1)-MCM-41-3	0,1	0,11
Y-Al(0,2)-MCM-41	0,2	0,20

Çalışma kapsamında Reçete-2 ile sentezlenen Y-Al-MCM-41 malzemelerinin BET yüzey alanı ölçümleri yapılmıştır. Bu malzemelerden, farklı Al/Si mol oranına sahip Y-Al(0,05)-MCM-41, Y-Al(0,1)-MCM-41-3, Y-Al(0,2)-MCM-41 numunelerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Sentezlenen numunelerin yüzey alanı sonuçları Çizelge 4.9'da verilmiştir. Y-Al(0,05)-MCM-41, Y-Al(0,1)-MCM-41-3 ve Y-Al(0,2)-MCM-41 numunelerine ait Quantochrome-Autosorb-1C cihazı ile yapılan BET analizi verileri EK-7' de sunulmuştur. Reçete-2 uygulanarak sentezlenen Al-MCM-41 numunelerinin BET yüzey alanı sonuçlarına göre sentez çözeltisindeki Al/Si mol oranının artışı ile beraber beklenildiği gibi yüzey alanında azalma gözlenmektedir.

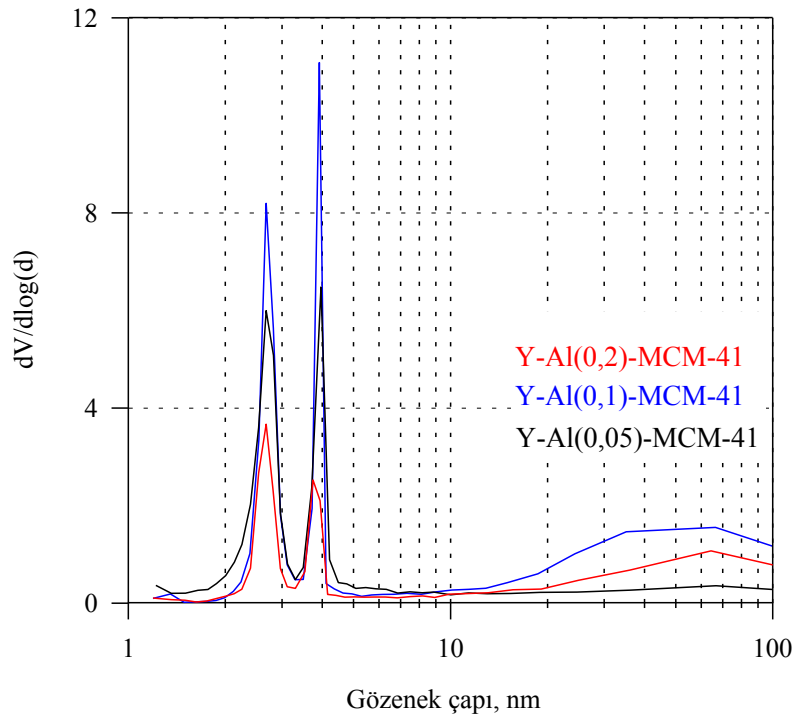
Al/Si mol oranı farklı olan Y-Al-MCM-41 malzemelerinin 77K'de ve farklı bağıl basınçlarda (P/P_0) belirlenen azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.9.'da sunulmuştur. Reçete-2 ile sentezlenen bu katalizörlerin izotermi tip IV izotermine uymaktadır ve bu sonuç sentezlenen Y-MCM-41 katalizörlerinin mezogözenekli yapıda malzemeler olduğunu göstermektedir. Ayrıca adsorpsiyon-desorpsiyon izotermilerindeki histerisise göre yapıda tek tip olmayan gözenek çapı dağılımının olduğu gözlenmektedir. Al/Si oranı 0,2 olan Al(0,2)-MCM-41 malzemesine ait izotermde $P/P_0 = 0,45$ kısmi basıncında adsorplanan N_2 hacminde keskin bir azalış olduğu gözlenmiştir. Y-Al-MCM-41 malzemelerinin BJH (Baret-Joiner-Halenda) adsorpsiyon ve desorpsiyon yöntemi ile belirlenen gözenek çapı dağılımları Şekil 4.10'da sunulmuştur. Adsorpsiyon verilerine göre gözenek boyut dağılımında her üç Al/Si mol oranına (0,05, 0,1 ve 0,2) sahip malzeme için yaklaşık 3 nm çapında keskin bir pik ve tek boyutlu gözenek çapı dağılımı gözlenirken, Al/Si mol oranı 0,1 olan malzemede makrogözeneklilik gözlenmiştir. BJH yöntemine göre ortalama adsorpsiyon gözenek çapı dağılımlarında Reçete-2 ile sentezlenen Y-Al-MCM-41 malzemelerinin mezogözenekli yapıda olduğu ve MCM-41 yapısına yüklenen Al oranı arttıkça gözenek çaplarının azaldığı görülmektedir. Şekil 4.10'da görülen desorpsiyon verilerine göre belirlenen gözenek boyut dağılımında ise her üç Al/Si mol oranına (0,05, 0,1 ve 0,2) sahip malzeme için yaklaşık 3 nm ve 4 nm çaplarında gözeneklerin varlığı gözlenmektedir. Ayrıca bu numuneler için makro boyutta gözeneklerin oluştuğu Şekil 4.10'da görülmektedir.



Şekil 4.9. Reçete-2 ile sentezlenen Al-MCM-41 katalizörlerinin 77 K'de adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



(a)



(b)

Şekil 4.10. Reçete-2 ile sentezlenen Al-MCM-41 katalizörlerinin
 a) BJH adsorpsiyon yöntemine göre gözenek çap dağılımı
 b) BJH desorpsiyon yöntemine göre gözenek çap dağılımı

Çizelge 4.9. Reçete-2 ile hazırlanmış Y-Al-MCM-41 katalizörlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

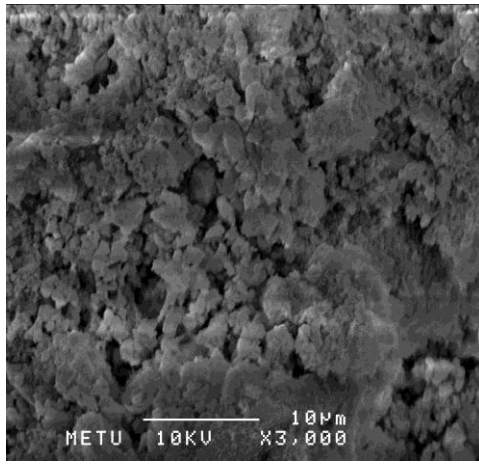
Numune	Al/Si mol oranı, EDS	Tek Nokta Yüzey Alanı, m ² /g	d ₁₀₀ , nm	İki Gözenek Merkezi Arasındaki Uzaklık, nm (a ***)	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, nm (a)	Gözenek Duvar Kalınlığı, nm	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Hacmi, cc/g
MCM-41-5	-	1013**	4,13	4,77	2,79**	1,98	1,189**
Y-Al(0,05)-MCM-41	0,06	1065**	4,12	4,76	2,80**	1,96	1,298**
Y-Al(0,1)-MCM-41-1	-	646*	4,01	4,63	-	-	-
Y-Al(0,1)-MCM-41-2	-	945*	4,05	4,68	-	-	-
Y-Al(0,1)-MCM-41-3	0,11	979**	3,94	4,55	2,67**	1,88	2,185**
Y-Al(0,2)-MCM-41	0,20	557**	4,24	4,90	2,65**	2,25	1,243**

* Quantachrome Monosorb model sorptometre cihazı ile yapılan BET analiz sonucu

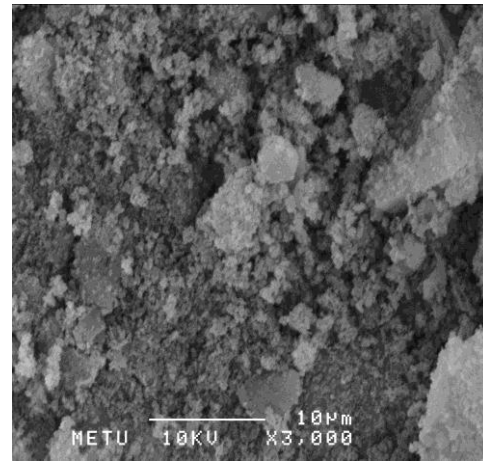
** Quantochrome-Autosorb-1C cihazı ile yapılan BET analiz sonucu

$$*** a = \frac{2 \times d_{100}}{\sqrt{3}}$$

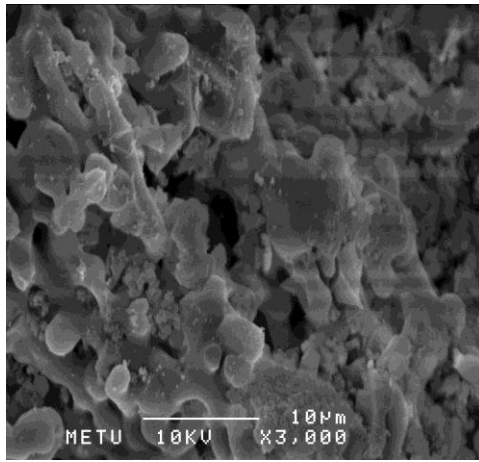
Reçete-2 ile ve değişik Al/Si oranlarında sentezlenen Y-Al-MCM-41 malzemelerinin SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) fotoğrafları Resim 4.3’de sunulmuştur. SEM fotoğraflarında MCM-41’in yapısına yüklenen alüminyum miktarı arttıkça partikül yapılarında büyüme gözlenmektedir. Reçete-2 ile ve değişik Al/Si oranlarında sentezlenen Y-Al-MCM-41 malzemelerinin 5000 büyütme ile alınan SEM fotoğrafları EK-9’ da verilmektedir.



(a)



(b)



(c)

Resim 4.3. Reçete-2 ile sentezlenen Y-Al-MCM-41 numunelerinin SEM fotoğrafları

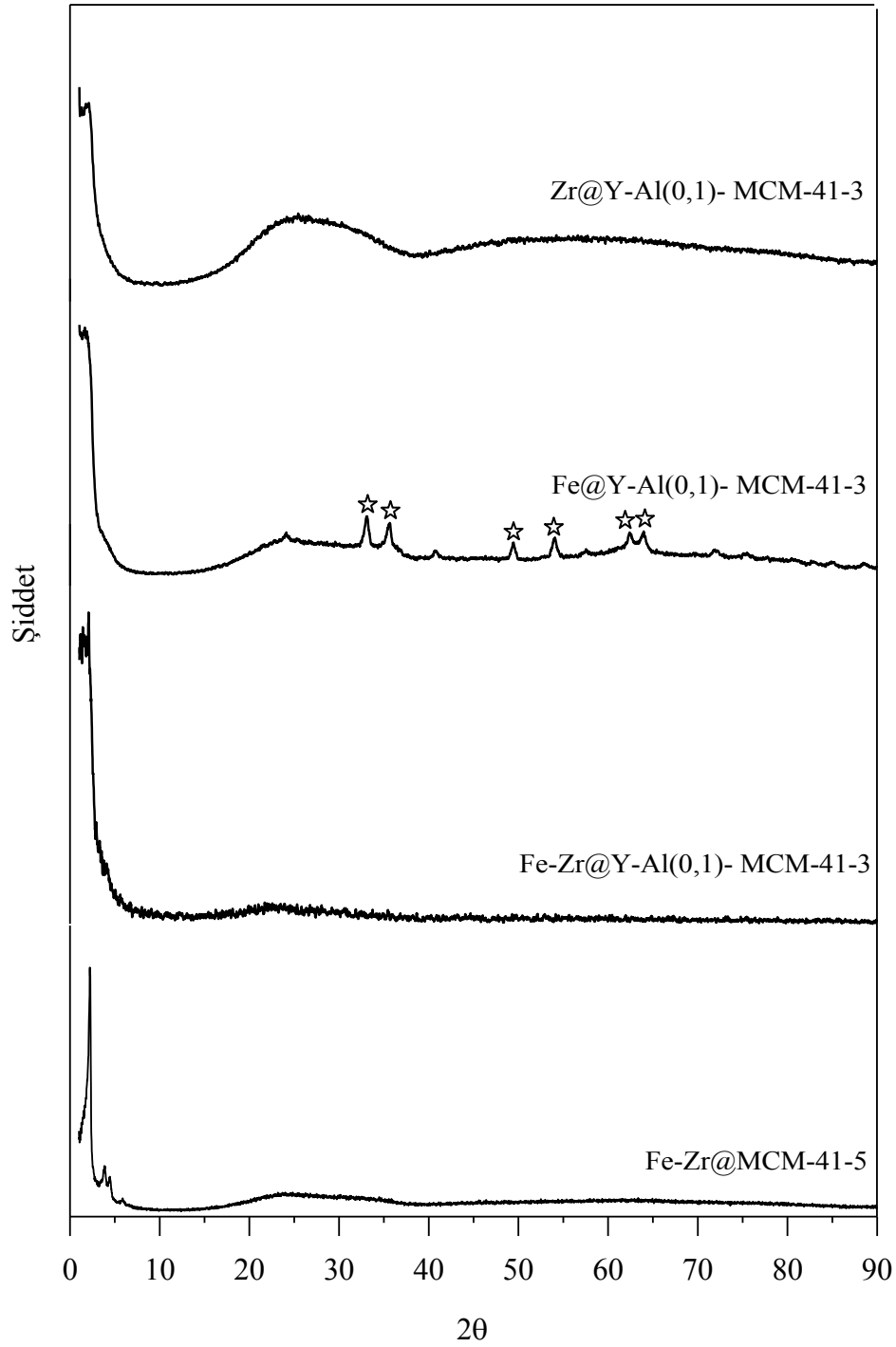
- a) Y-Al(0,05)-MCM-41 (x3000) b) Y-Al(0,1)-MCM-41-3 (x3000)
c) Y-Al(0,2)-MCM-41 (x3000)

4.3. Emdirme Yöntemiyle Hazırlanan Fe-Zr İçerikli Al-MCM-41 Destekli Katalizörlerin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları

Çalışma kapsamında tekli ve ikili Fe-Zr içeren katalizörler Al-MCM-41 ve MCM-41 destekli olarak hazırlanmıştır. Al-MCM-41 destek maddesi olarak yapısında Al/Si mol oranı 0,1 olan Y-Al(0,1)-MCM-41-3 numunesi kullanılmıştır. Emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörler yapısındaki metal oranı kütlece %15 olacak şekilde hazırlanmıştır. İkili metal oksit katalizörlerin hazırlanmasında eşmolar oranda Fe ve Zr kullanılmıştır. Katalizörlerin fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi için XRD, BET, EDS, SEM, XPS, TPR, FT-IR ve piridin adsorpsiyon analizleri yapılmıştır.

Fe-Zr içerikli MCM-41 destekli katalizörlerin XRD analizinde $1-90^\circ$ kırınım açısı aralığı kullanılmıştır. Fe-Zr metallerinin MCM-41'in yapısını nasıl değiştirdiğini belirleyebilmek için yapılan X-ışını kırınım analizi sonucunda elde edilen kırınım desenleri Şekil 4.11'de, d ve şiddet değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir. XRD analizi verilerinin yorumlanmasında MCM-41 bölgesi için 2θ 'da $1-10^\circ$ kırınım açısı aralığındaki bölgede Kresge ve arkadaşlarının [8] çalışmalarındaki MCM-41 karakteristik pikleri göz önüne alınarak analiz yapılmıştır. Emdirme yöntemiyle hazırlanan ve MCM-41 destekli Fe-Zr@MCM-41-5 malzemesine ait X-ışını kırınım desenlerinde MCM-41'e ait karakteristik pikler gözlenirken (2θ : $2,24^\circ$, $3,88^\circ$, $4,48^\circ$, $5,90^\circ$), demir ve zirkonyuma ait pikler gözlenmemiştir. Emdirme yöntemiyle hazırlanan ve Al-MCM-41 destekli Fe-Zr katalizörlerine ait X-ışını kırınım desenlerinde MCM-41'e ait piklerde bozulma gözlemlenirken ana karakteristik pik (2θ : $2,08^\circ$) bulunmaktadır (Çizelge 4.10). Tekli Fe içeren Al-MCM-41 destekli katalizör haricinde Fe ve/veya Zr metallerine veya metal oksitlerine ait pikler XRD desenlerinde gözlenmemektedir. Fe@Y-Al(0,1)-MCM-41-3 malzemesinin XRD analizinden elde edilen sonuçları literatür verileri ile karşılaştırıldığında malzemenin yapısındaki demirin "Hematite, syn-Fe₂O₃" formunda olduğu görülmüştür (Çizelge 4.11). Fe@Y-Al(0,1)-MCM-41-3 malzemesinin X-ışını kırınım deseninde görülen pikler (2θ : $33,06^\circ$, $35,58^\circ$, $49,04^\circ$, $54,00^\circ$, $62,34^\circ$, $63,96^\circ$) yapısında oluşan Fe₂O₃'den

kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu katalizörlerde MCM-41 yapısının korunduğu XRD desenlerinde gözlenmektedir. (Çizelge 4.10).



Şekil 4.11. Emdirme yöntemiyle hazırlanan Fe-Zr içerikli MCM-41 destekli katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.10. Emdirme yöntemiyle hazırlanan Fe-Zr@MCM-41-5 Fe-Zr@Y-Al(0,1)-MCM-41-3 numunelerine ait XRD ve d-değeri sonuçları

Sentezlenen Numune	Sentezlenen Numunelerin MCM-41 Bölgesi için XRD Sonuçları			MCM-41 Bölgesi için Literatür Verileri [8]		
	2θ (°)	d (Å)	I/Io	2θ (°)	d (Å)	I/Io
Fe-Zr@MCM-41-5	2,24	39,41	100	2,22	39,80	100
	3,88	22,75	13	3,85	22,90	12
	4,48	19,70	9	4,46	19,80	8
	5,90	14,80	3	5,93	14,90	5
	2,08	42,44	100	2,22	39,80	100
Fe-Zr@Y-Al(0,1)- MCM-41-3	-	-	-	3,85	22,90	12
	-	-	-	4,46	19,80	8
	-	-	-	5,93	14,90	5
	-	-	-	-	-	-

Çizelge 4.11. Emdirme yöntemiyle hazırlanan Fe@Y-Al(0,1)-MCM-41-3 numunesine ait XRD ve d-değeri sonuçları

Numunenin XRD değerleri (2θ:30-90°)			Fe ₂ O ₃ için Literatür verileri [P33-0664]		
2θ	d (Å)	I/Io	2θ (°)	d (Å)	I/Io
33,06	2,71	100	33,15	2,7000	100
35,58	2,52	75	35,61	2,5190	70
54,00	1,70	50	54,09	1,6941	45
49,40	1,84	50	49,48	1,8406	40
62,34	1,49	85	62,40	1,4859	30
63,96	1,46	80	63,99	1,4538	30

Emdirme yöntemiyle hazırlanan Fe-Zr içerikli Al-MCM-41 destekli katalizörlerin EDS analizleri yapılarak MCM-41 yapısına emdirme yöntemi ile yüklenen demir ve

zirkonyum metallerinin atomik ve kütlece konsantrasyonları belirlenmiştir. Bu malzemelerin EDS analizi sonuçları, sentez çözeltisindeki mol oranları ile beraber Çizelge 4.12’de verilmiştir. Emdirme yöntemiyle hazırlanan Fe-Zr içerikli Al-MCM-41 destekli katalizörlerin EDS analizi grafikleri ve EDS analizi sonuçları EK-6’da sunulmuştur. Emdirme yöntemi ile hazırlanmış, MCM-41 destekli, eşmolar metal içeren Fe-Zr@MCM-41-5 katalizörünün EDS sonucu ile elde edilen değerler sentez çözeltisindeki Fe/Zr mol oranı ile metalin kütlece yüzdesinden daha düşüktür. Emdirme yöntemi ile hazırlanmış Y-Al(0,1)-MCM-41-3 destekli eşmolar metal içeren katalizörlerin EDS sonucuna göre, yapısına yüklenmiş olan Fe/Zr mol oranı ile metalin kütlece yüzdesi, sentez çözeltisindeki Fe/Zr mol oranı ve metalin kütlece yüzdesinden daha düşüktür. Bu farklılığın Şekil.6.1’de (sayfa 107) bulunan EDS analizi grafiğinden görüldüğü gibi Au ile numunede bulunan Zr elementlerinin piklerinin çakışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

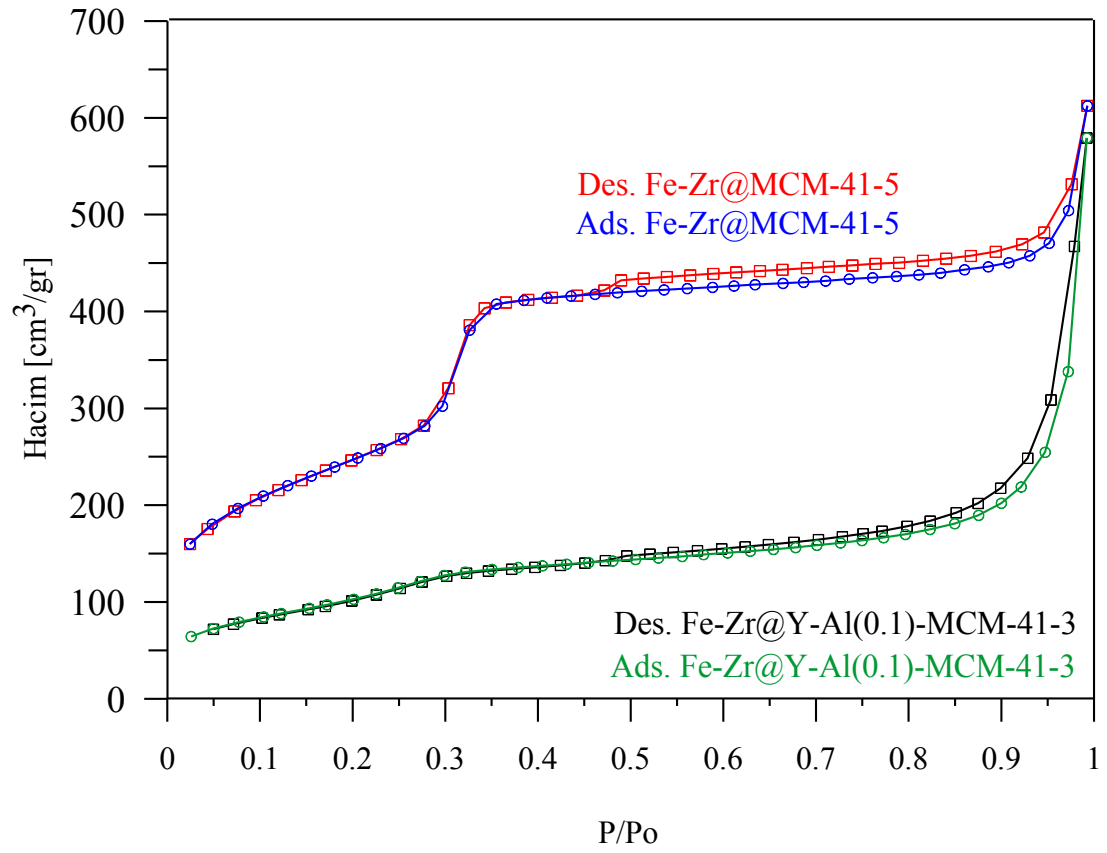
Çizelge 4.12. Emdirme yöntemiyle hazırlanan Metal@Y-Al(0,1)-MCM-41-3 katalizörlerinin EDS sonuçları

Numune	Sentez Çözeltisi			EDS		
	Fe/Zr mol oranı	Al/Si mol oranı	Kütlece Metal Yüzdesi (%Metal)	Fe/Zr mol oranı	Al/Si mol oranı	Kütlece Metal Yüzdesi (%Metal)
Fe-Zr@ MCM-41-5	1	-	15	0,6	-	19,7
Fe@Y-Al(0,1)-MCM-41-3	-	0,1	15	-	0,13	17,2
Zr@Y-Al(0,1)-MCM-41-3	-	0,1	15	-	0,13	14,9
Fe-Zr@Y-Al(0,1)-MCM-41-3	1	0,1	15	0,5	0,13	26,9

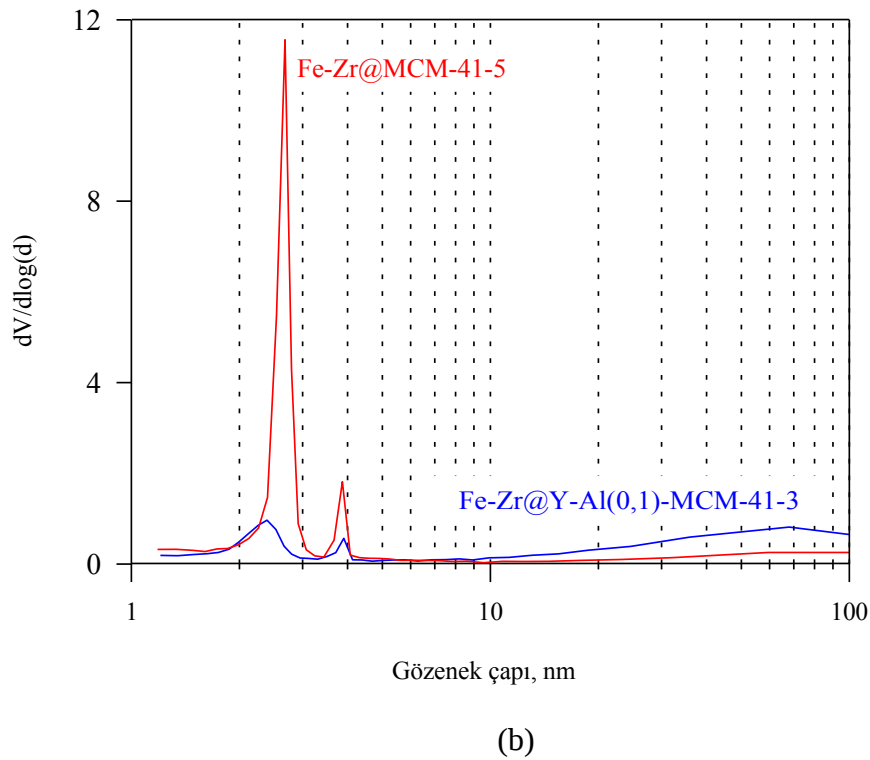
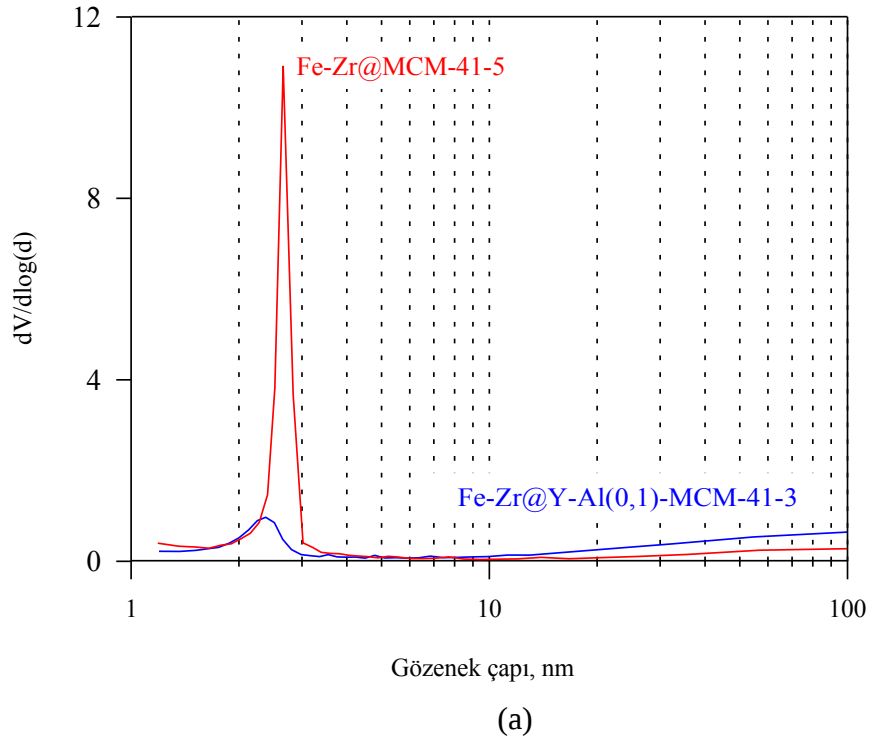
Çalışma kapsamında emdirmeye yöntemiyle hazırlanan Fe-Zr içerikli Al-MCM-41 destekli katalizörlerin BET yüzey alanları ölçülmüştür. Emdirme yöntemiyle hazırlanan Fe-Zr içerikli MCM-41 destekli katalizörlerin BET yüzey alanı sonuçları ile BJH yöntemine göre adsorpsiyon gözenek çapları Çizelge 4.13’de verilmiştir. Fe-Zr@MCM-41-5 ve Fe-Zr@Y-Al(0,1)-MCM-41-3 numunelerine ait Quantochrome-Autosorb-1C cihazı ile yapılan BET analizi verileri EK-7’ de sunulmuştur. Elde

edilen verilere göre MCM-41 yapısına demir ve zirkonyum yüklendiğinde yüzey alanının düştüğü görülmektedir. Al(0,1)-MCM-41-3 destekli katalizörlerin BET yüzey alanı sonuçlarına baktığımızda ise tek bir metal yüklendiğinde malzemenin yüzey alanının daha az düştüğü ve malzemenin yapısına yüklenen zirkonyumun yüzey alanını demirden daha çok düşürdüğü görülmektedir. Destek malzemelerini karşılaştırdığımızda Al(0,1)-MCM-41-3 destekli katalizörlerin yüzey alanının, yapıda alüminyum metali de bulunduğu için daha düşük olduğu görülmektedir.

Emdirme yöntemiyle hazırlanan Fe-Zr içerikli Al-MCM-41 destekli katalizörlerin 77K'de ve farklı bağıl basınçlarda (P/P_0) belirlenen azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.12'de sunulmuştur. MCM-41 destekli Fe-Zr@MCM-41-5 malzemesinin ve Al(0,1)-MCM-41-3 destekli Fe-Zr@Y-Al(0,1)-MCM-41-3 malzemesinin izotermi tip IV izoterme uyduğu ve hazırlanan katalizörlerin mezogözenekli yapıda malzeme olduğu görülmektedir. MCM-41-5 destekli katalizöre ait adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi arasında çok az histerisis oluşumu gözlenirken Al-MCM-41-3 destekli katalizörün adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi üst üste çakıştığı ve çok düzenli mezogözenekli bir yapı olduğu gözlenmektedir. Fe-Zr@MCM-41-5 malzemesine ait izotermde $P/P_0 \approx 0,3$ kısmi basıncında adsorplanan N_2 hacminde keskin bir azalış olduğu gözlenirken Fe-Zr@Y-Al(0,1)-MCM-41-3 malzemesine ait izotermde gözlenmemiştir. Fe-Zr içerikli MCM-41 destekli katalizörlerin BJH (Baret-Joiner-Halenda) adsorpsiyon ve desorpsiyon yöntemi ile belirlenen gözenek çapı dağılımları Şekil 4.13'da verilmiştir. Fe-Zr@MCM-41-5 numunesine ait BJH yöntemine göre adsorpsiyon gözenek çapı dağılımında 2,7 nm çapında keskin bir pik görülürken, Fe-Zr@Y-Al(0,1)-MCM-41-3 numunesinde 2,4 nm gözenek çapında düşük şiddette ve geniş bir pik görülmektedir. Bu ortalama gözenek çapı değerleri katalizörlerinin mezogözenekli yapıda olduğu göstermektedir. BJH yöntemine göre desorpsiyon gözenek çapı dağılımında ise her iki numunenin çift boyutlu gözenek çapı dağılımına sahip olduğu ve adsorpsiyon gözenek çapı değerlerinin yanı sıra 4 nm çapında gözeneklerin de bulunduğu gözlenmektedir.



Şekil 4.12. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr içerikli MCM-41 ve Al-MCM-41 destekli katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 4.13. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr içerikli MCM-41 ve Al-MCM-41 destekli katalizörlerinin

a) BJH yöntemine göre adsorpsiyon gözenek çapı dağılımı

b) BJH yöntemine göre desorpsiyon gözenek çapı dağılımı

Çizelge 4.13. Emdirme yöntemiyle hazırlanan Fe-Zr içerikli MCM-41 destekli katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

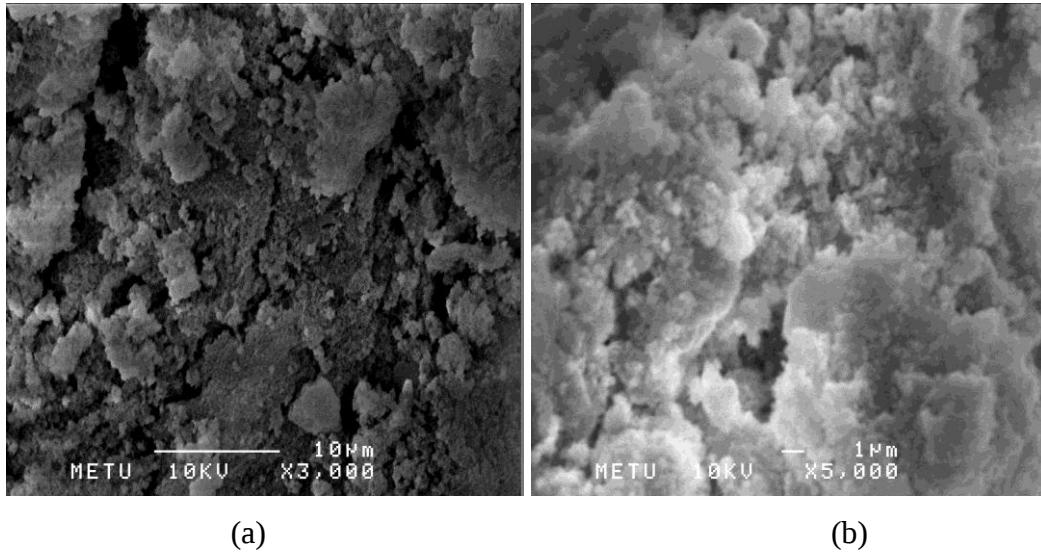
Numune	Tek Nokta Yüzey Alanı, m ² /g	d ₁₀₀ , nm	İki Gözenek Merkezi Arasındaki Uzaklık, nm (a ***)	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, nm	Gözenek Duvar Kalınlığı, nm	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Hacmi, cc/g
MCM-41-5	1013**	4,13	4,77	2,79**	1,98	1,189**
Fe-Zr@MCM-41-5	926**	3,94	4,55	2,66**	1,89	1,003**
Y-Al(0,1)-MCM-41-3	979**	3,94	4,55	2,67**	1,88	2,185**
Fe@Y-Al(0,1)-MCM-41-3	568*	4,74	5,47	-	-	-
Zr@Y-Al(0,1)-MCM-41-3	378*	4,16	4,80	-	-	-
Fe-Zr@Y-Al(0,1)-MCM-41-3	389**	4,24	4,90	2,38**	2,52	0,915**

* Quantachrome Monosorb model sorptometre cihazı ile yapılan BET analiz sonucu

** Quantochrome-Autosorb-1C cihazı ile yapılan BET analiz sonucu

$$*** a = \frac{2 \times d_{100}}{\sqrt{3}}$$

Emdirme yöntemiyle hazırlanan, kütlece %15 eşmolar metal içeren MCM-41 destekli Fe-Zr@MCM-41-5 ve Fe-Zr@Y-Al(0,1)-MCM-41-3 malzemelerinin SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) fotoğrafları Resim 4.4’de sunulmuştur. Malzemelerin SEM fotoğraflarında homojen boyutta partikül çapları gözlenmemektedir.

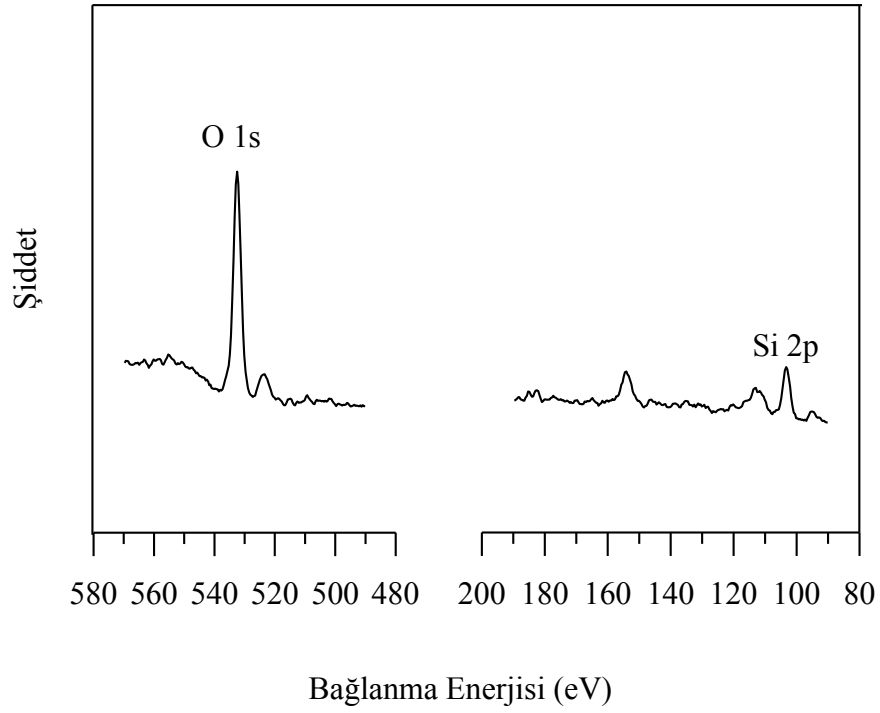


Resim 4.4. Emdirme yöntemiyle hazırlanan Fe-Zr içerikli MCM-41 destekli katalizörlerin SEM fotoğrafı

a) Fe-Zr@MCM-41-5 (x3000) b) Fe-Zr@Al(0,1)-MCM-41-3 (x5000)

Emdirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr içerikli MCM-41 destekli katalizörlerin XPS analizleri yapılmış ve katalizörün yapısındaki Fe, Zr, Al, Si ve O için pikler incelenmiştir. XPS analizi sonuçları Ar^+ iyon bombardımanı yapılmadan önce ve sonra spektrumlar alınarak yorumlanmıştır. Fe-Zr@MCM-41-5 katalizörüne ait Ar^+ iyon bombardımanı yapıldıktan sonra alınan spektrum, Ar^+ iyon bombardımanı yapılmadan önce alınan spektruma göre değişim göstermediğinden Ar^+ iyon bombardımanı öncesi spektrum dikkate alınarak sonuçlar değerlendirilmiştir. Fe-Zr@MCM-41-5 katalizörüne ait Ar^+ iyon bombardımanı öncesi XPS sonuçları literatürdeki verilerle karşılaştırılarak Çizelge 4.14’de ve bu katalizöre ait XPS grafiği ise Şekil 4.14’de verilmiştir. Si ve O elementlerine ait NIST XPS Database [64] verileri EK-10’da sunulmuştur. Katalizörün XPS grafiğinde, MCM-41 yapısında bulunan (SiO_2) ve 102,9 eV bağlanma enerjisi değerine sahip Si 2p formuna ait pik

ve 532,5 eV bağlanma enerjisi değerine sahip O 1s formuna ait pik gözlenmiştir. Ancak katalizörün yapısındaki Fe ve Zr metallerine ait pikler XPS grafiğinde gözlenmemiştir.

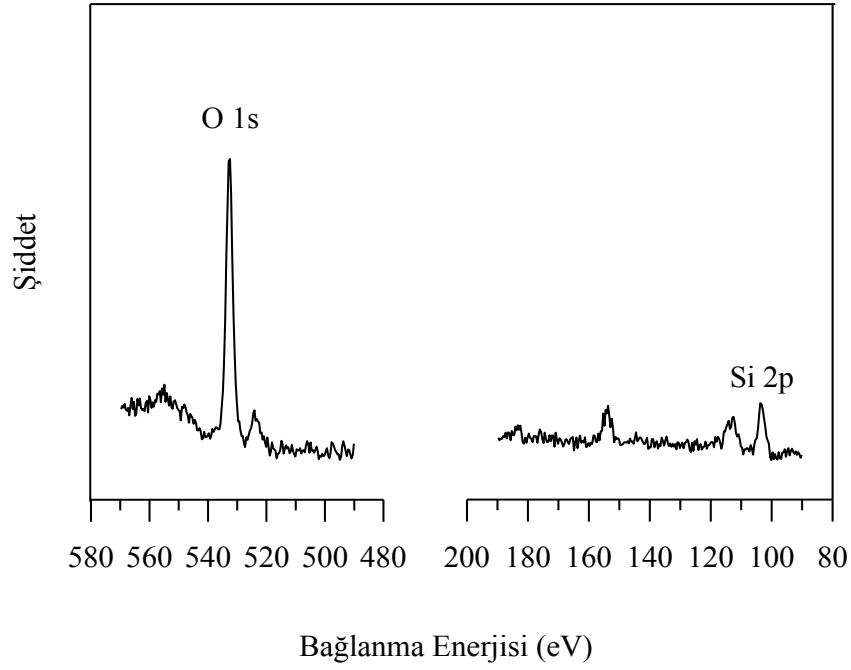


Şekil 4.14. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr@MCM-41-5 katalizörüne ait Ar^+ iyon bombardımanı öncesi XPS grafiği.

Çizelge 4.14. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr@MCM-41-5 katalizörüne ait XPS analizi sonuçlarının literatür verileri ile karşılaştırılması

Numune	Element	Değerlik	Orbital	Bağlanma enerjisi, eV	Yüzey bileşeni, % Atom ("b zone")
Fe-Zr@MCM-41-5 (Ar ⁺ bomb. öncesi)	O	-2	1s	532,5	73,6
	Si	+4	2p	102,9	24,6
	Zr	+2	3d	-	1,2
	Fe	+3	2p _{3/2}	-	0,5
Literatür [64]	O	-2	1s	532,5	-
	Si	+4	2p	103,0	-
	Zr	+2	3d	182,2	-
	Fe	+3	2p _{3/2}	710,4	-

Fe-Zr@Al-MCM-41-3 katalizörüne ait Ar⁺ iyon bombardımanı yapıldıktan sonra alınan spektrum, Ar⁺ iyon bombardımanı yapılmadan önce alınan spektruma göre değişim göstermediğinden Ar⁺ iyon bombardımanı öncesi spektrum dikkate alınarak sonuçlar değerlendirilmiştir. Fe-Zr@Al-MCM-41-3 katalizörüne ait Ar⁺ iyon bombardımanı öncesi XPS sonuçları literatürdeki verilerle karşılaştırılarak Çizelge 4.15’de ve bu katalizöre ait XPS grafiği ise Şekil 4.15’ de verilmiştir. Katalizörün XPS grafiğinde, MCM-41 yapısında bulunan (SiO₂) ve 102,9 eV bağlanma enerjisi değerine sahip Si 2p formuna ait pik ve 532,5 eV bağlanma enerjisi değerine sahip O 1s formuna ait pik gözlenmiştir. Hazırlanan bu katalizörün XPS grafiğinde yapısında bulunan Al, Fe ve Zr metallerine ait pikler gözlenmemiştir.



Şekil 4.15. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr@Al(0,1)-MCM-41-3 katalizörüne ait Ar^+ iyon bombardmanı öncesi XPS grafiği

Çizelge 4.15. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr@Al(0,1)-MCM-41-3 katalizörüne ait XPS analizi sonuçlarının literatür verileri ile karşılaştırılması

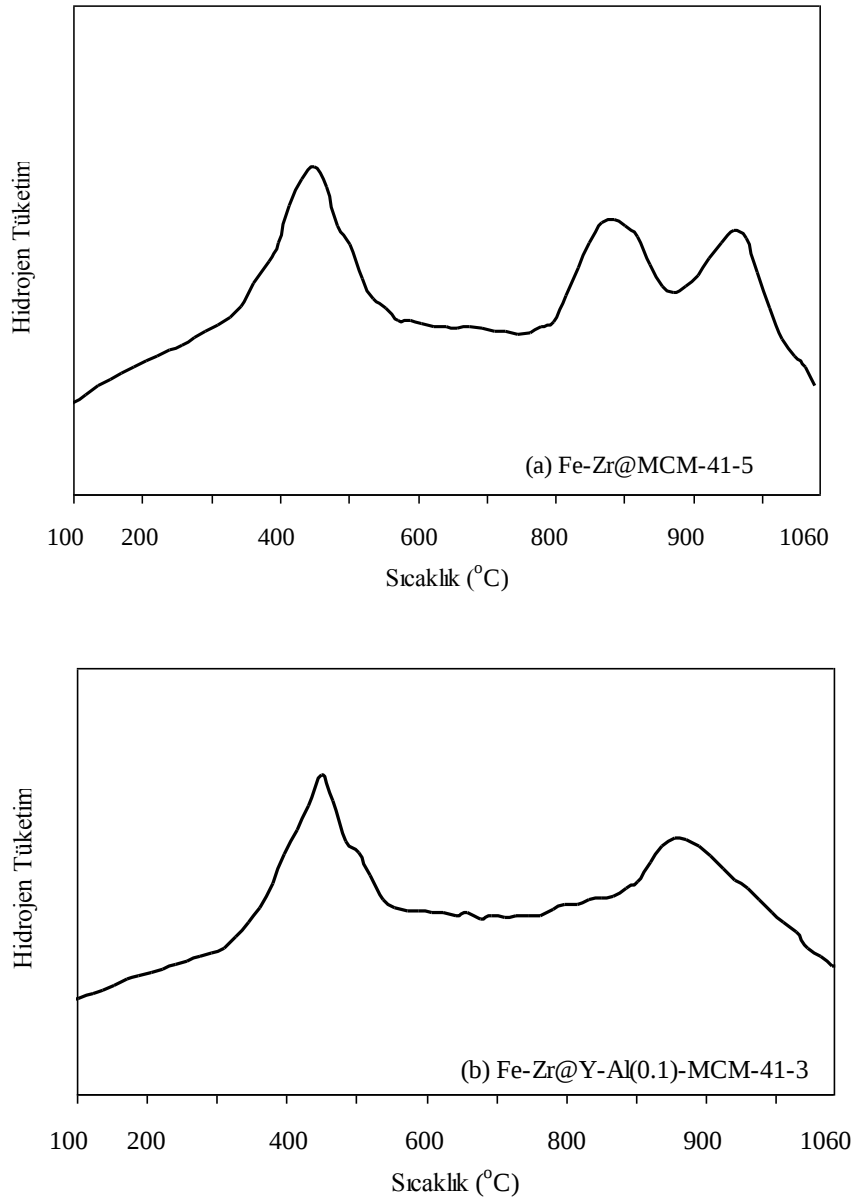
Numune	Element	Değerlik	Orbital	Bağlanma Enerjisi, ev	Yüzey Bileşeni, % Atom ("b zone")
Fe-Zr@Al-MCM-41-3 (Ar^+ bomb. öncesi)	O	-2	1s	532,5	73,6
	Si	+4	2p	102,9	23,0
	Al	+3	2p	-	1,0
	Zr	+2	3d	-	2,3
	Fe	+3	2p _{3/2}	-	0,0
Literatür [64]	O	-2	1s	532,5	-
	Si	+4	2p	103,0	-
	Al	+3	2p	72,9	-
	Zr	+2	3d	182,2	-
	Fe	+3	2p _{3/2}	710,4	-

Emdirme yöntemiyle hazırlanan, kütlece %15 eşmolar metal içeren MCM-41 destekli Fe-Zr@MCM-41-5 ve Fe-Zr@Y-Al(0,1)-MCM-41-3 katalizörlerinin indirgenme sıcaklıklarının belirlenebilmesi amacıyla TPR (sıcaklık programlı indirgenme) analizleri yapılmıştır. Emdirme yöntemiyle sentezlenen Fe-Zr içerikli bu katalizörlerin TPR analizi sonucuna göre H₂ tüketiminin en fazla olduğu ve indirgenmenin başladığı sıcaklıklar Çizelge 4.16’ da sunulmuştur.

Çizelge 4.16. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr içerikli MCM-41 destekli katalizörlerin TPR analizi sonuçları

Numune	İndirgenmenin başladığı sıcaklık (°C)	Maksimum piklerin görüldüğü sıcaklıklar (°C)
Fe-Zr@MCM-41-5	327	446 – 860
Fe-Zr@Al(0,1)-MCM-41-3	328	457 – 920

Emdirme yöntemiyle hazırlanan Fe-Zr içerikli katalizörlerin (Fe-Zr@MCM-41-5 ve Fe-Zr@Y-Al(0,1)-MCM-41-3) TPR analizinden elde edilen verilere göre çizilen grafikler Şekil 4.16’da verilmiştir. Destek malzemeleri farklı olan bu katalizörlerin indirgenmeye başlama sıcaklıkları birbirine çok yakındır ve yaklaşık 330°C dir. Koyuncu ve ark., 2009, [55] yaptıkları çalışmada demir esaslı Fe-Ce katalizörlerini H₂S’ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda çalışmışlardır. Aynı şartlarda gerçekleştirilen sıcaklık programlı indirgenme (TPR) analizlerinde demir oksit katalizörleri için (Fe-O) için indirgenme sıcaklığını yaklaşık 330°C olarak rapor etmişlerdir. Fe-Zr@Al(0,1)-MCM-41-3 katalizörünün indirgenmesi daha yüksek sıcaklıkta son bulmuştur. MCM-41-5 destekli katalizörde yüksek sıcaklıkta (>1020 °C) bir indirgenme daha görülmüştür. Stefan Kuba ve ark., 2001, [63] yaptıkları çalışmada saf ZrO₂’nin TPR grafiğinde 1270K’ nin (997°C) altında bir pik görülmediği rapor edilmiştir.



Şekil 4.16. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr içerikli MCM-41 destekli katalizörlerinin TPR grafikleri

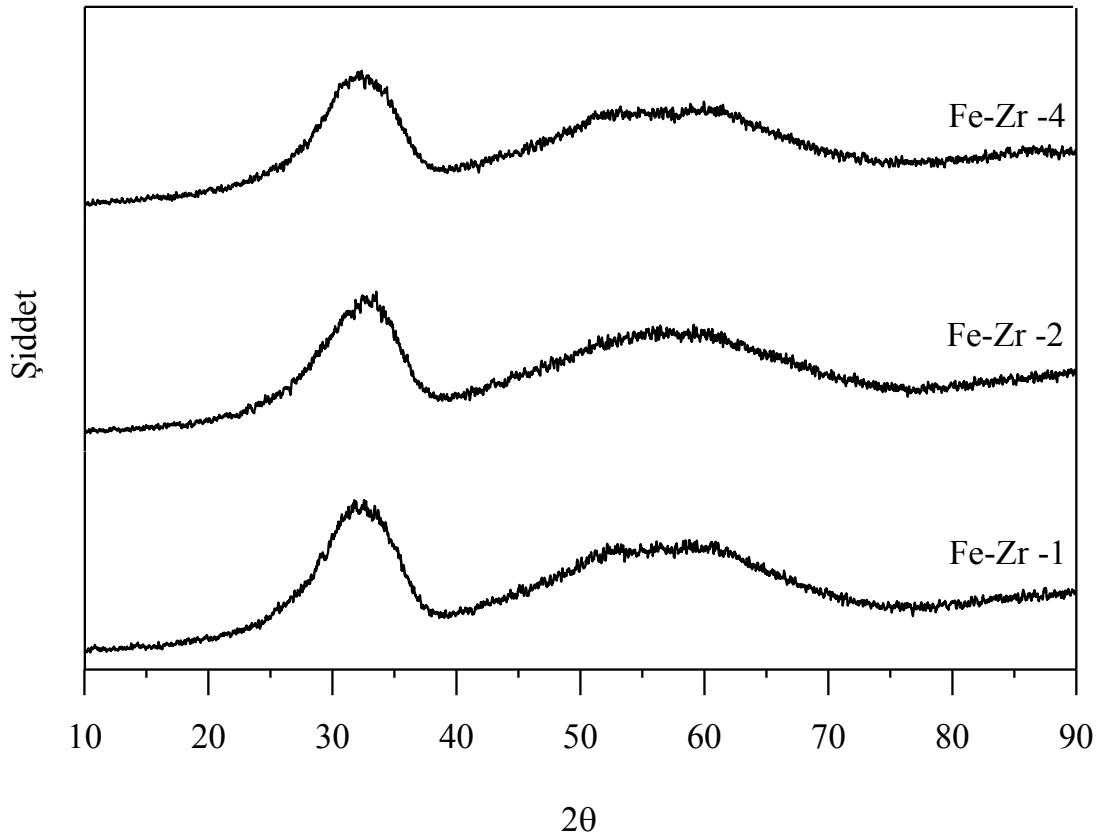
a) Fe-Zr@MCM-41-5

b) Fe-Zr@Y-Al(0,1)-MCM-41-3

4.4. Kompleksleştirme Yöntemiyle Hazırlanan Fe-Zr İçerikli Destek Malzemesiz Katalizörlerin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları

Fe-Zr metallerini eşmolar oranda içeren Fe-Zr katalizörü destek malzemesiz olarak kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Aynı özellikte katalizörler elde etmek

amacıyla sentezler dört defa tekrarlanmıştır. Katalizörlerinin yapısal tayini için gerçekleştirilen XRD analizinde $10-90^\circ$ kırınım açısı aralığı kullanılmış ve elde edilen kırınım desenleri Şekil 4.17’de verilmiştir. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan bu malzemelere ait X-ışını kırınım desenlerinde hepsinin benzer yapıda olduğu görülmüştür. Hazırlanan Fe-Zr katalizörlerinin temelde amorf yapıda olduğu gözlenmekle beraber, $2\theta=33,9^\circ$ açısında pik gözlenmektedir. Fe-Zr-4 numunesine ait XRD sonuçları literatür verileri ile karşılaştırıldığında, bu pikin Fe_2O_3 yapısına ait olabileceği söylenebilir (Çizelge 4.17). Fe_2O_3 için XRD literatür verilerinin [P39-0238] tamamı EK-8’de sunulmuştur. Stefanic ve ark., 2000 [57] yaptıkları çalışmada $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sistemini incelemişlerdir. Demir-zirkonyum oksit karışımlarının farklı sıcaklıklarda kalsine ederek yapısal değişimi araştırmışlardır. Numunelerin XRD kırınım desenlerinde $2\theta=26^\circ\text{-}38^\circ$ ve $2\theta=57^\circ\text{-}77^\circ$ aralığındaki piklerin ZrO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve Fe_3O_4 yapılarını yansıttığı literatürde rapor edilmiştir [57].



Şekil 4.17. Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr içerikli destek malzemesiz katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.17. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Fe-Zr-4 numunesine ait XRD ve d-değeri sonuçları

Fe ₂ O ₃ pikleri (2θ: 30-90°)			Fe ₂ O ₃ için Literatür verileri [P39-0238]		
2θ	d (Å)	I/I ₀	2θ	d (Å)	I/I ₀
33,90	2,64	100	33,03	2,71	100
57,45	1,60	62	55,30	1,66	40

Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr içerikli katalizörlerden Fe-Zr-1 ve Fe-Zr-2 numunelerinin EDS analizleri yapılarak, katalizörün yapısına yerleşen metallerin atomik ve kütlece konsantrasyonları belirlenmiştir. EDS sonuçları, sentez çözeltisindeki metal oranları ile beraber Çizelge 4.18’de verilmiştir. Fe-Zr-1 ve Fe-Zr-2 numunelerine ait EDS analizi grafikleri ve EDS analizi sonuçları EK-6’da sunulmuştur. EDS analizleri sonucuna göre; Fe-Zr-1 ve Fe-Zr-2 numunelerinde katalizörün sentezi sırasında çözeltide buluna Fe/Zr mol oranıyla, kalsinasyon sonrasında katalizörün yapısında bulunan Fe/Zr mol oranının tutarlı olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.18. Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr içerikli katalizörlerin EDS sonuçları

Numune	Fe/Zr Metal Oranları	
	Sentez Çözeltisindeki Mol Oranı	EDS Mol Oranı
Fe-Zr-1	1	1,06
Fe-Zr-2	1	1,11
Fe-Zr-3	1	-
Fe-Zr-4	1	-

Çalışma kapsamında kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Fe-Zr katalizörlerinin BET yüzey alanı analizleri gerçekleştirilmiştir. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Fe-Zr içerikli bu katalizörlerin BET sonuçları Çizelge 4.19 ’da verilmiştir.

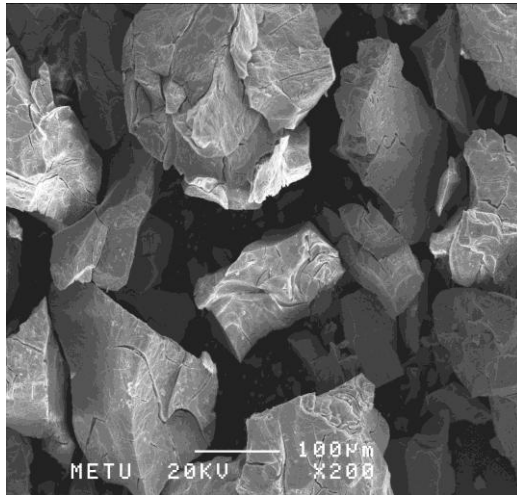
Elde edilen verilere göre destek malzemesi kullanılmadan elde edilen bu katalizörlerin yüzey alanlarının destek malzemesiz Fe-Zr'dan yaklaşık 10 kat daha küçük olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.19. Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr içerikli katalizörlerin BET (tek nokta yüzey alanı) sonuçları

Numune	EDS Metal Oranları (Fe/Zr)	Tek Nokta Yüzey Alanı, (m ² /g)
Fe-Zr-1	1,06	61*
Fe-Zr-2	1,11	28*
Fe-Zr-3	-	67*
Fe-Zr-4	-	68*

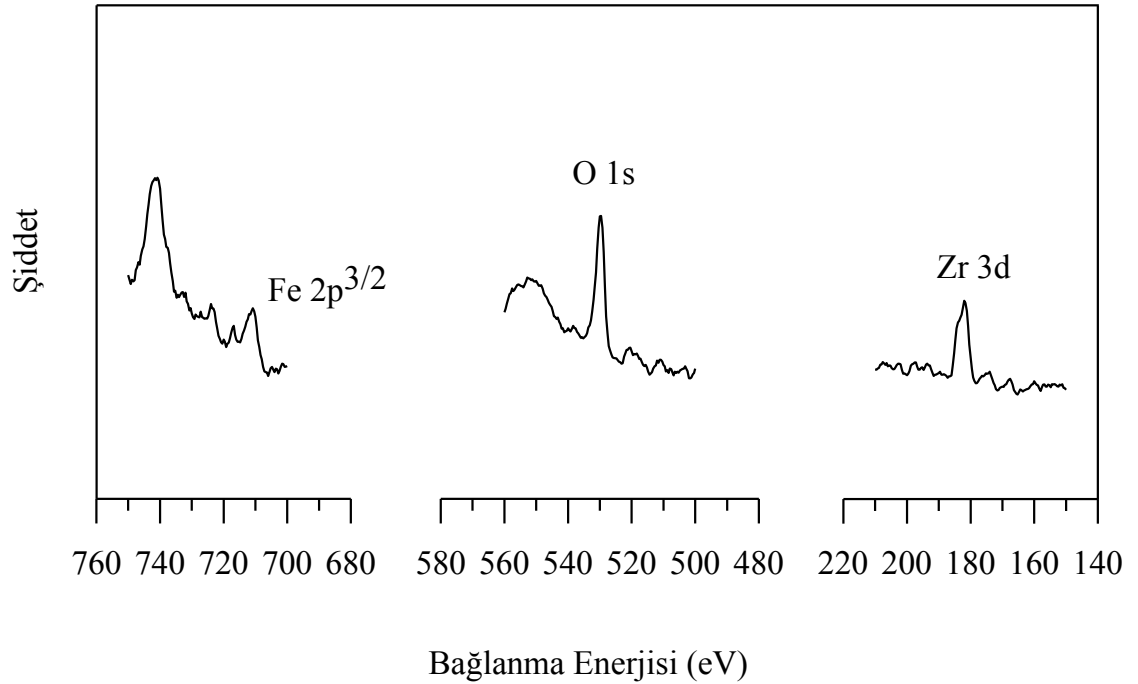
* Quantachrome Monosorb model sorptometre cihazı ile yapılan BET analiz sonucu

Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan eşmolar metal içeren destek malzemesiz Fe-Zr-4 katalizörünün morfolojik yapısının belirlenmesi amacıyla çekilen SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) fotoğrafı Resim 4.5'de sunulmuştur.



Resim 4.5. Fe-Zr-4 katalizörünün SEM fotoğrafı (200 büyütme)

Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr-4 katalizörünün XPS analizleri yapılarak katalizörün yüzeyindeki Fe ve Zr metallerinin değerlikleri hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır. XPS analizi sonuçları Ar^+ iyon bombardımanı yapılmadan önce ve sonra spektrumlar alınarak yorumlanmıştır. Fe-Zr-4 katalizörüne ait Ar^+ iyon bombardımanı yapıldıktan sonra alınan spektrum, Ar^+ iyon bombardımanı yapılmadan önce alınan spektruma göre değişim göstermediğinden Ar^+ iyon bombardımanı öncesi spektrum dikkate alınarak sonuçlar değerlendirilmiştir. Fe-Zr-4 katalizörüne ait Ar^+ iyon bombardımanı öncesi XPS sonuçları literatürdeki verilerle karşılaştırılarak Çizelge 4.20’de ve bu katalizöre ait XPS grafiği ise Şekil 4.18’ de verilmiştir. Fe ve Zr elementlerine ait NIST XPS Database verileri EK-10’ da sunulmuştur. Katalizöre ait XPS grafiği incelendiğinde, 710,4 eV bağlanma enerjisi değerine sahip, Fe^{+3} (Fe_2O_3) değerlikli ve Fe 2p_{3/2} orbitaline ait pik ile 182 eV bağlanma enerjisi değerine sahip, Zr^{+2} (ZrO_2) değerlikli ve Zr 3d orbitaline ait pik gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre Fe-Zr-4 katalizörünün yüzeyinde Fe ve Zr metalleri Fe_2O_3 ve ZrO_2 formunda bulunmaktadır. XRD analizinde Zr’a ait pik gözlenmemiştir.

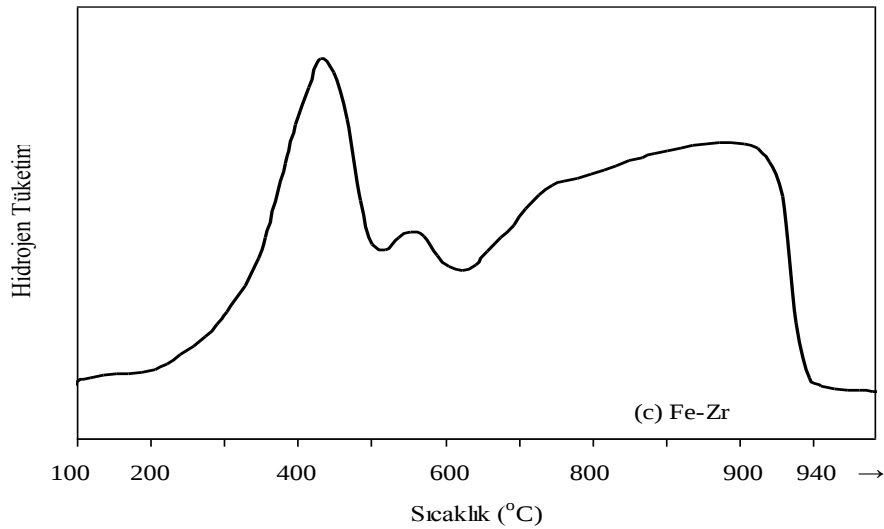


Şekil 4.18. Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr-4 katalizörüne ait Ar^+ iyon bombardımanı öncesi XPS grafiği

Çizelge 4.20. Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr-4 katalizörüne ait XPS analizi sonuçlarının literatür verileri ile karşılaştırılması

Numune	Element	Değerlik	Orbital	Bağlanma Enerjisi, eV	Yüzey Bileşeni, % Atom "b zone"
Fe-Zr-4 (Ar ⁺ bomb. önce)	Fe	+3	2p _{3/2}	710,4	13,7
	Zr	+2	3d	182	15,7
	O	-2	1s	532,5	70,5
Literatür [64]	Fe	+3	2p _{3/2}	710,4	-
	Zr	+2	3d	182,2	-
	O	-2	1s	532,5	-

Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan ve eşmolar metal içeren destek malzemesiz Fe-Zr-4 katalizörünün indirgenme sıcaklıklarının belirlenebilmesi amacıyla TPR (sıcaklık programlı indirgenme) analizi yapılmıştır. Fe-Zr-4 katalizörünün TPR analizi sonucuna göre indirgenmenin başladığı sıcaklık 336°C'dir ve bu MCM-41 ve Al-MCM-41 destekli katalizörlerin indirgenme sıcaklığına yakın bir değerdir. Bu katalizörün indirgenmesi 2 aşamada olmuştur. TPR grafiğine göre indirgenmenin olduğu ve maksimum piklerin gözlemlendiği sıcaklıklar; 421°C ile 556°C'dir. Fe-Zr-4 katalizörüne ait TPR grafiği Şekil 4.19' da verilmiştir.



Şekil 4.19. Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr-4 katalizörünün TPR grafiği

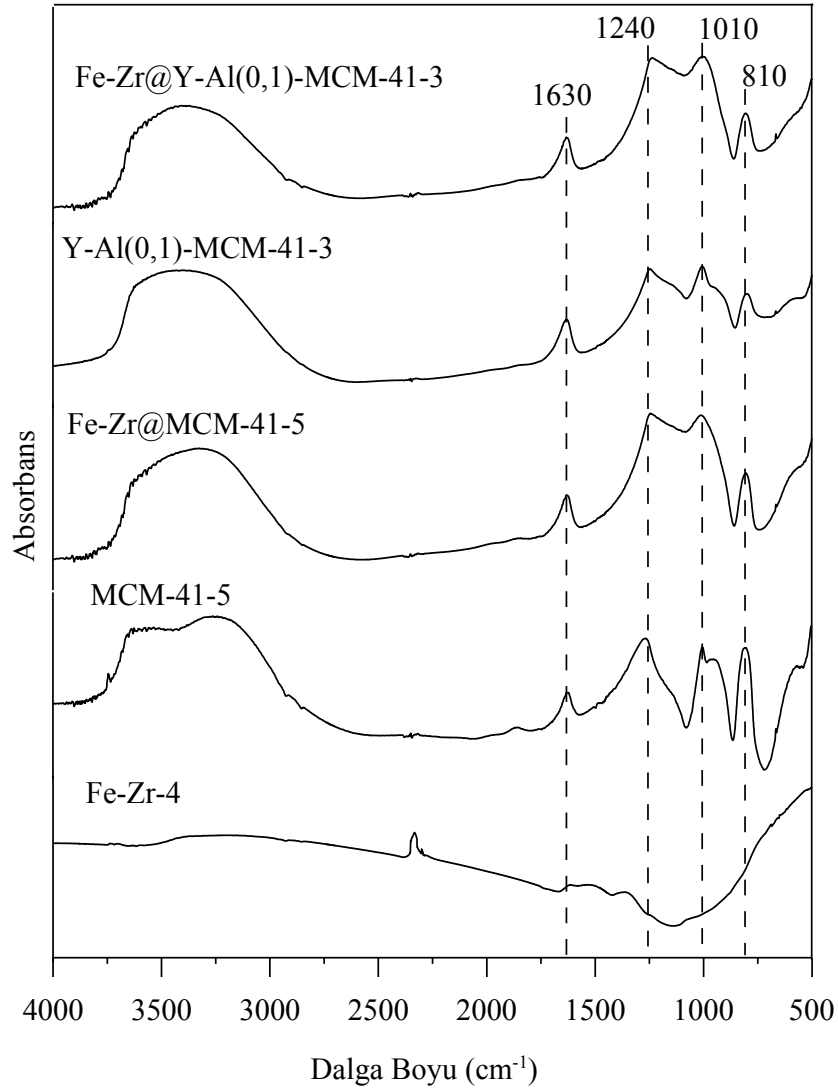
4.5. Fe-Zr Katalizörlerinin FT-IR Analizleri

FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectrometrisi) analiz yöntemi kullanılarak farklı yöntemlerle sentezlenen Fe-Zr katalizörlerinin ve destek malzemelerinin (MCM-41-5 ve Y-Al(0,1)-MCM-41-3) yapısal analizi gerçekleştirilmiştir. Fe-Zr içerikli katalizörlerin ve destek malzemelerinin $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığındaki FT-IR absorpsiyon spektrumları Şekil 4.20’de sunulmuştur. Bu spektrumlar incelendiğinde, destek malzemelerine (MCM-41-5 ve Y-Al(0,1)-MCM-41-3) ait FT-IR spektrumları ile emdirme yöntemiyle hazırlanan MCM-41 destekli Fe-Zr@MCM-41-5 ve Al-MCM-41 destekli Fe-Zr@Y-Al(0,1)-MCM-41-3 katalizörlerine ait spektrumlarda $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında geniş bir pik görülmektedir. Fe-Zr-4 katalizörlerine ait spektrumda bu geniş pik görülmemektedir. Bu pikin MCM-41 yapısındaki kanalların içerisine yerleşmiş olan hidrojen bağlı yüzey silanol gruplarına ve kanallarda adsorplanan suya ait olduğu literatürde belirtilmiştir [58]. Ayrıca $2600-3760\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığındaki pikin yüzey hidroksil gruplarına ait olduğu Radhika ve ark., 2006 [59], yaptıkları çalışmada belirtilmiştir. MCM-41-5 numunesinin FT-IR spektrumunda 3738 cm^{-1} dalga boyunda bulunan pik silanol (SiO-H) gerilme bandına aittir [58]. Silika yapısına Fe-Zr yüklendiğinde 3738 cm^{-1} dalga boyundaki pikin kaybolması metal ile silisyumun etkileşiminin bir göstergesi olarak düşünülmektedir. Destek malzemelerine (MCM-41-5 ve Y-Al(0,1)-MCM-41-3) ait FT-IR spektrumları ile Fe-Zr@MCM-41-5 ve Fe-Zr@Y-Al(0,1)-MCM-41-3 katalizörlerine ait FT-IR spektrumlarında, 1634 cm^{-1} dalga boyunda bir pik görülmektedir ve MCM-41-5’e ait spektrumda bu pikin şiddeti en düşüktür, ancak Fe-Zr-4 katalizörüne ait FT-IR spektrumunda bu pik gözlenmemiştir. Literatürde [58], $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki bu pikin yüzeyde adsorplanmış suyun varlığından kaynaklandığı belirtilmiştir. Destek malzemelerinin (MCM-41-5 ve Y-Al(0,1)-MCM-41-3) FT-IR spektrumları ile Fe-Zr@MCM-41-5 ve Fe-Zr@Y-Al(0,1)-MCM-41-3 katalizörlerine ait FT-IR spektrumlarında 1010 cm^{-1} dalga boyundaki pikin ardından 1240 cm^{-1} dalga boyunda pik görülmektedir. 1010 cm^{-1} ve 1240 cm^{-1} dalga boylarında görülen bu piklerin Si-O-Si gerilmesinden kaynaklandığı Liu ve ark., 2006 [60], yaptıkları çalışmada belirtilmektedir. Metal içerikli katalizörlerin FT-IR spektrumlarında

1010 cm^{-1} ve 1240 cm^{-1} dalga boylarındaki piklerde görülen kayma metal ve silika yapısı arasındaki etkileşimin bir göstergesi olarak literatürde rapor edilmiştir [58]. Ayrıca destek malzemelerinin FT-IR spektrumları ile emdirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr@MCM-41-5 ve Fe-Zr@Y-Al(0,1)-MCM-41-3 katalizörlerine ait FT-IR spektrumlarında, 810 cm^{-1} dalga boyunda bir pik görülmektedir ve bu pikin şiddeti MCM-41-5 malzemesinde yüksektir. Jang ve ark., 2004 [61], yaptıkları çalışmada yaklaşık 800 cm^{-1} dalga boyunda görülen bu pikin SiO_2 ' in karakteristik IR absorpsiyon bandına ait olduğu ve SiO_2 içerisindeki oksijen atomlarının simetrik ve asimetrik gerilmesinden kaynaklandığı rapor edilmiştir. 810 cm^{-1} dalga boyundaki pik ise destek malzemesiz Fe-Zr-4 katalizörlerine ait FT-IR spektrumunda görülmemektedir. Belirtilen dalga boyları değerleri her bir katalizör için Çizelge 4.21' de ayrıntılı olarak verilmektedir.

Çizelge 4.21. Destekli ve desteksiz Fe-Zr katalizörlerinin FT-IR spektrumundaki dalga boyu değerleri

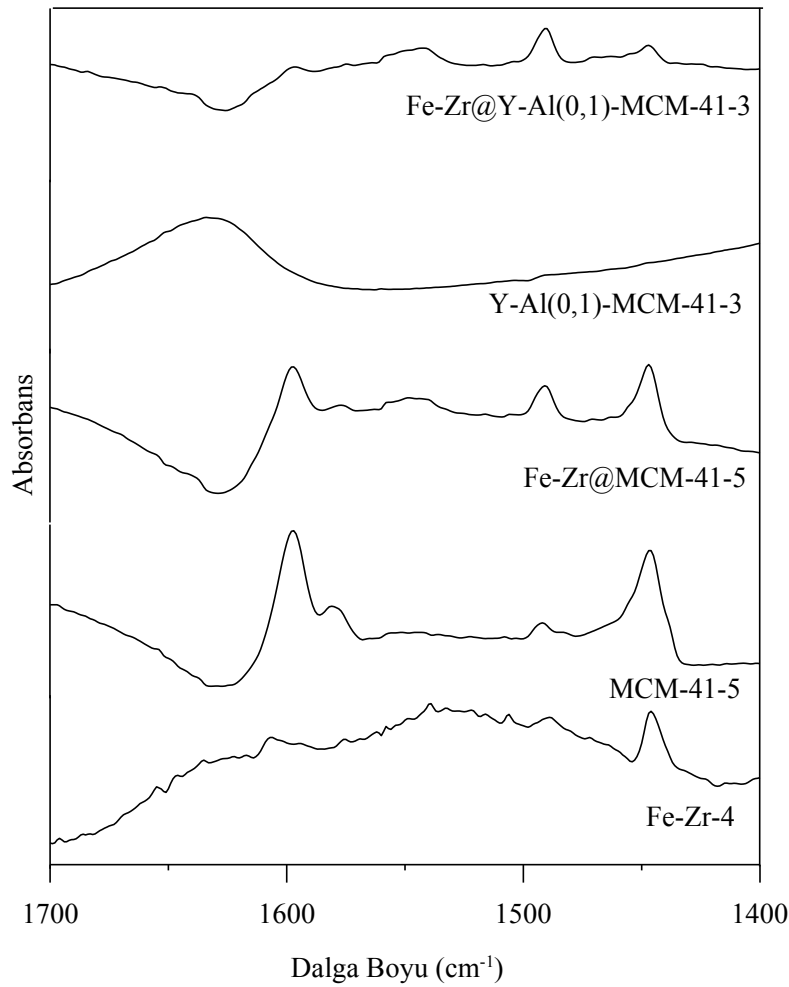
Katalizör	Dalga Boyları, (cm^{-1})					
	3738	3000-3700	1630	1240	1010	810
Fe-Zr@Y-Al(0,1)-MCM-41-3	-	2919-3730	1637	1247	1011	810
Y-Al(0,1)-MCM-41-3	-	2850-3736	1637	1253	1011	810
Fe-Zr@MCM-41-5	-	2891-3736	1638	1249	1022	810
MCM-41-5	3741	2890-3736	1626	1272	1008	805
Fe-Zr-4	-	-	-	-	-	-



Şekil 4.20. Fe-Zr içerikli katalizörlerin ve destek malzemelerinin FT-IR absorpsiyon spektrumları

Farklı yöntemlerle sentezlenen Fe-Zr katalizörlerinin ve destek malzemelerinin (MCM-41-5 ve Y-Al(0,1)-MCM-41-3) 1400 – 1700 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki piridin adsorpsiyon spektrumları Şekil 4.21’de sunulmuştur. MCM-41-5 ve emdirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr@MCM-41-5 ile destek malzemesiz Fe-Zr-4 katalizörlerine ait piridin adsorpsiyon spektrumlarında $\sim 1445 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda pik görülmektedir ve MCM-41-5 katalizörlerine ait spektrumda bu pikin şiddeti fazladır. Fe-Zr@Al(0,1)-MCM-41-3 katalizörüne ait spektrumda ise $\sim 1445 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda görülen pikin şiddeti çok düşüktür. Liu ve ark., 2004 [62] yaptıkları çalışmada 1445 cm^{-1} dalga boyunda görülen pikin Lewis asidi bölgesine ait olduğu

rapor edilmiştir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr@MCM-41-5 ve Fe-Zr@Y-Al(0,1)-MCM-41-3 katalizörleri ile MCM-41-5 malzemesine ait spektrumlarında $\sim 1490 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda pik görülmektedir. Liu ve ark., 2004 [62] yaptıkları çalışmada, $\sim 1490 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki bu pikin mevcut olan piridinden kaynaklandığı ve tüm katalizörlerde görülebileceği rapor edilmiştir. Ayrıca Fe-Zr@MCM-41-5 ve MCM-41-5 katalizörlerine ait spektrumda $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda bir pik görülmektedir ve bu pikin şiddeti MCM-41-5 katalizörlerine ait spektrumda daha fazladır. Aktaş ve ark, 2009 yaptığı çalışmada 1445–1450 ve 1598 cm^{-1} dalga boyunda görülen piklerin Lewis asidi bölgesine ait olduğu rapor edilmiştir. Y-Al(0,1)-MCM-41-3 katalizörüne ait piridin adsorpsiyon spektrumunda ise 1600-1650 cm^{-1} dalga boyu aralığında geniş bir pik görülmektedir.



Şekil 4.21. Fe-Zr içerikli katalizörlerin piridin adsorpsiyon spektrumları

4.6. Sonuçlar

Çalışma kapsamında; MCM-41 ve alüminyum içerikli Al-MCM-41 malzemeleri hidrotermal yöntem ile sentezlenmişlerdir. Al-MCM-41 malzemelerinin hazırlanmasında karşılaştırma amacı ile iki farklı reçete (Reçete-1, Reçete-2) uygulanmıştır. Yapısında farklı oranda Al içeren (Al/Si mol oranı: 0,05; 0,1; 0,2) Al-MCM-41 malzemelerinin sentezine Reçete-2 kullanılarak devam edilmiştir. Saf MCM-41 ve Al-MCM-41 (Al/Si mol oranı: 0,1) malzemelerine emdirme yöntemi ile metal yüklemesi (ağırlıkça %15) yapılarak Fe ve/veya Zr içeren tekli ve karışık metal oksit katalizörler hazırlanmıştır. Ayrıca, kompleksleştirme metodu ile eşmolar oranda metal içeren Fe-Zr karışık metal oksit katalizörü desteksiz olarak hazırlanmıştır. Sentezlenen katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları (XRD, BET, EDS, SEM, XPS, TPR, FT-IR) gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

- Sentezlenen saf MCM-41 malzemelerinde MCM-41 malzemesine ait $2\theta=2,22^\circ$ açısında karakteristik ana pik mevcuttur.
- Aynı şartlarda hazırlanan MCM-41 malzemelerinin karakterizasyon çalışmaları sonucunda tekrarlanabilirliğin gerçekleştiği ve Literatür ile uyumlu MCM-41 özelliklerinin sağlanabildiği gözlenmiştir.
- Çalışma kapsamında uygulanan iki farklı reçete ile elde edilen numunelerde Al-MCM-41 yapısındaki Al miktarı arttıkça yüzey alanı azalmıştır.
- Al-MCM-41 destek malzemesi ile hazırlanan Fe-Zr katalizörlerinin yüzey alanları, kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Zr katalizörlerine göre yaklaşık 10 kat fazladır.
- MCM-41 destek malzemesi ile hazırlanan Fe-Zr katalizörlerinin X-ışını kırınım desenlerinde, MCM-41 yapısına ait karakteristik pikler gözlenirken, Al, Fe ve Zr'a ait pikler görülmemiştir.
- Ancak yapısında sadece Fe bulunduran Al-MCM-41 destekli katalizörün (Fe@Al(0,1)-MCM-41-3) X-ışını kırınım desenlerinde Fe_2O_3 pikleri görülmüştür.

- Katalizörlerin EDS analizi sonuçları, sentez çözeltisindeki metal oranları ile tutarlıdır.
- XPS analizi sonuçlarına göre MCM-41 destek malzemesi ile hazırlanan Fe-Zr katalizörlerinin yüzeylerinde Fe ve Zr'a ait pik görülmezken, kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan katalizörün yüzeyinde Fe (+3) ve Zr'a (+4) ait pikler görülmüştür.

Çalışma kapsamında sentezlenen destekli ve desteksiz Fe-Zr katalizörlerinin özelliklerinin karşılaştırılması Çizelge 4.22' de verilmiştir.

Çizelge 4.22. Destekli ve desteksiz Fe-Zr katalizörlerinin özelliklerinin karşılaştırılması

Numune	Çözeltideki Metal Mol Oranları	EDS Metal Mol Oranları	BET m ² /g	XRD özeti
MCM-41-5	-	-	1013	MCM-41
Y-Al(0,1)-MCM-41-3	$\frac{Al}{Si} = 0,10$	$\frac{Al}{Si} = 0,11$	979	Karakteristik MCM-41 ana piki, $2\theta : 2,24^\circ$
Fe-Zr@Y-Al(0,1)-MCM-41-3	$\frac{Al}{Si} = 0,10$ $\frac{Fe}{Zr} = 1,00$	$\frac{Al}{Si} = 0,13$ $\frac{Fe}{Zr} = 0,50$	389	Karakteristik MCM-41 ana piki, $2\theta : 2,08^\circ$ Fe ve Zr'a ait pik gözlenmedi
Fe-Zr@ MCM-41-5	$\frac{Fe}{Zr} = 1,00$	$\frac{Fe}{Zr} = 0,60$	926	Karakteristik MCM-41 ana piki, $2\theta : 2,24^\circ$ Fe ve Zr'a ait pik gözlenmedi
Fe-Zr-1	$\frac{Fe}{Zr} = 1,00$	$\frac{Fe}{Zr} = 1,06$	61	Amorf Fe ₂ O ₃ ZrO ₂

KAYNAKLAR

1. Aguilar, L. F., Zha, S., Li, S., Winnick, J., Liu, M., "Sulfur Tolerant Materials for the Hydrogen Sulfide Solid Oxide Fuel Cell", **SECA Core Technology Program Review Meeting**, Albany, 85-94 (2003).
2. Øye, G., Sjöblom, J., Stöcker, M., "Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range", **Advances in Colloid and Interface Science**, 89-90: 439-466 (2001).
3. Centi, G., Cavani, F., Trifiro, F., "Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis", **Springer**, (2001)
4. Ciesla, U., Schüth, F., "Ordered mesoporous materials", **Microporous and mesoporous materials**, 27: 131-149 (1999).
5. Richardson, T.J., "Principles of Catalysts Development, Fundamental and Applied Catalysis", **Plentium Press** (1989).
6. Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J., "Preparation of Solid Catalysts", **Wiley-Vch**, 85 (1999).
7. Selvam, P., Bhatia, S. K., Sonwane, C. G., "Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 Silicate molecular sieves", **Ind. Eng. Chem. Res.**, 40: 3237-3261 (2001).
8. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W.C., Vartuli, J.C., Beck, J.S., "Ordered mesoporous molecular sieves synthesis by a liquid-crystal template mechanism", **Letters to Nature**, 359: 710-712 (1992).
9. Yang, T.R., "Adsorbents: Fundamentals and applications", **John Wiley and Sons, Inc. Publication**, USA, 139-146 (2003).
10. Kwak, J.H., Herrera, J.E., Hu, Z.J., Wang, Y., Peden, C.H.F., "A new class of highly dispersed VOx catalysts on mesoporous silica: Synthesis, characterization, and catalytic activity in the partial oxidation of ethanol", **Applied catalysis**, 300: 109-119 (2006).
11. Pena, M.L., Dejoz, A., Fornés, V., Rey, F., Vázquez, M.I., López Nieto, J.M., "V-containing MCM-41 and MCM-48 catalysts for the selective oxidation of propane in gas phase", **Applied catalysis A: General**, 209: 155-164 (2001).
12. Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T-W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B., Schlenker, J. L., "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates", **J. Am. Chem. Soc.**, 114: 10834-10843 (1992).

13. Güçbilmez, Y., Doğu, T., Balcı, S., “Vanadium incorporated high surface area MCM-41 catalysts”, *Catalysis Today*, 100:473-477 (2005).
14. Gaydhankar, T.R., Taraklar, U.S., Jha, R. K., Joshi, P.N., Kumar, R., “Textural / structural, stability and morphological properties of mesostructured silicas (MCM-41 and MCM-48) prepared using different silica sources”, *Catalysis Communications*, 6: 361 – 366 (2005).
15. Şener, C., Doğu, T., Doğu, G., “Effects of synthesis conditions on the structure of Pd incorporated MCM-41 type mesoporous nano composite catalytic materials with high Pd/Si ratios”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 94: 89-98 (2006).
16. Norena-Franco, L., Hernandez-Perez, I., Aguilar-Pliego, J., Maubert-Franco, A., “Selective hydroxylation of phenol employing Cu–MCM-41 catalysts”, *Catalysis Today*, 75: 89-195 (2002).
17. Kilos, B., Aounie, M., Nowak, I., Ziolek, M., Volta, J.C., “The role of niobium in the gas-and liquid phase oxidation on metallosilicate MCM-41-type materials”, *Journal of Catalysis*, 224: 314-325 (2004).
18. Samanta, S. , Malb, N. K., Bhaumika, A., “Mesoporous Cr-MCM-41: An efficient catalystfor selective oxidation of cycloalkanes”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 236: 7 -11 (2005).
19. Wang, A., Wang, Y., Kabe, T., Chen, Y., Ishihara, A., Qian, W., Yao, P., “Hydrosulfurization of dibenzotiyophene over siliceous MCM-41 supported catalysts, II. Sulfided Ni-Mo catalysts”, *Journal of Catalysis*, 210: 319-327 (2002).
20. Wojcieszak, R., Monteverdi, S., Mercy, M., Nowak, I., Ziolek, M. , Bettahar, M.M. , “Nickel containing MCM-41 and Al-MCM-41 mesoporous molecular sieves characteristics and activity in the hydrogenation of benzene” , *Applied Catalysis A: General*, 268: 241-253 (2004).
21. Solsona, B., Blasco, T., Lòpez Nieto, J.M., Peña, M.L., Rey, F., Vidal-Moya, A., “Vanadium oxide supported on mesoporous MCM-41 as selective catalysts in oxidative dehydrogenation of alkanes”, *Journal of Catalysis*, 203: 443-452 (2001).
22. Li, X. K., Ji, W. J., Zhao, J., “Ammonia decomposition over Ru and Ni catalysts supported on fumed SiO₂, MCM-41, and SBA-15”, *Journal of Catalysis*, 236: 181-189 (2005).

23. Tsoncheva, T., Areva, S., Dimitrov, M., Paneva, D., Mitov, I., Linden, M., Minchev, C., "MCM-41 silica modified with copper and iron oxides as catalysts for methanol decomposition" , *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 246: 118 -127 (2005).
24. Zhang, Q., Wang, Y., Itsuki, S., Shishido, T., Takehira, K., "Manganese - containing MCM-41 for epoxidation of styrene and stilbene", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 188: 189-200 (2002).
25. Jibril, B. Y., Ahmed, S., "Oxidative dehydrogenation of propane over Co, Ni and Mo mixed oxides/MCM-41 catalysts: Effects of intra- and extra- framework locations of metals on product distributions", *Catalysis Communications*, 7: 990-996 (2006).
26. Szegedi, A., Popova, M., Mavrodinova, V., "Synthesis and characterization of Ni-MCM-41 materials with spherical morphology and their catalytic activity in toluene hydrogenation", *Microporous and Mesoporous Materials*, 99: 149-158 (2007).
27. Zheng, Y., Li, Z. H., Zheng, Y., "Synthesis and characterization of Fe-Ce-MCM-41", *Material Letters*, 60: 3221-3223 (2006).
28. Yao, W. H., Chen, Y. J., Min, L., "Liquid oxidation of cyclohexane to cyclohexanol over cerium-doped MCM-41", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 246: 162-166 (2006).
29. Ziolk, M., Nowak, I., Kilos, B., Sobczak, I., Decyk, P., Trejda, M., Volta, J.C., "Template synthesis and characterization of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing various transition metal elements-TME (Cu, Fe, Nb, V, Mo), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65: 571-581 (2004).
30. Wang, J.A., Chen, L.F., Norena, L.E., Navarrete, J., "Spectroscopic study and catalytic evaluation of mesostructured Al-MCM-41 and Pt/H₃PW₁₂O₄₀/ Al-MCM-41 catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 357: 223-235 (2009).
31. Wang, G.J., Wang, Y., Liu, Y., Liu, Z., Guo, Y.J., Li, G., "Synthesis of highly regular mesoporous Al-MCM-41 from metakaolin", *Applied Clay Science*, 44: 185-188 (2009).
32. Ajaikumar, S., Pandurangan, A., "Reaction of benzaldehyde with various aliphatic glycols in the presence of hydrophobic Al-MCM-41: A convenient synthesis of cyclic acetals", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 290: 35-43 (2008).
33. Palani, A., Pandurangan, A., "Esterification of acetic acid over mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 226: 129-134 (2005).

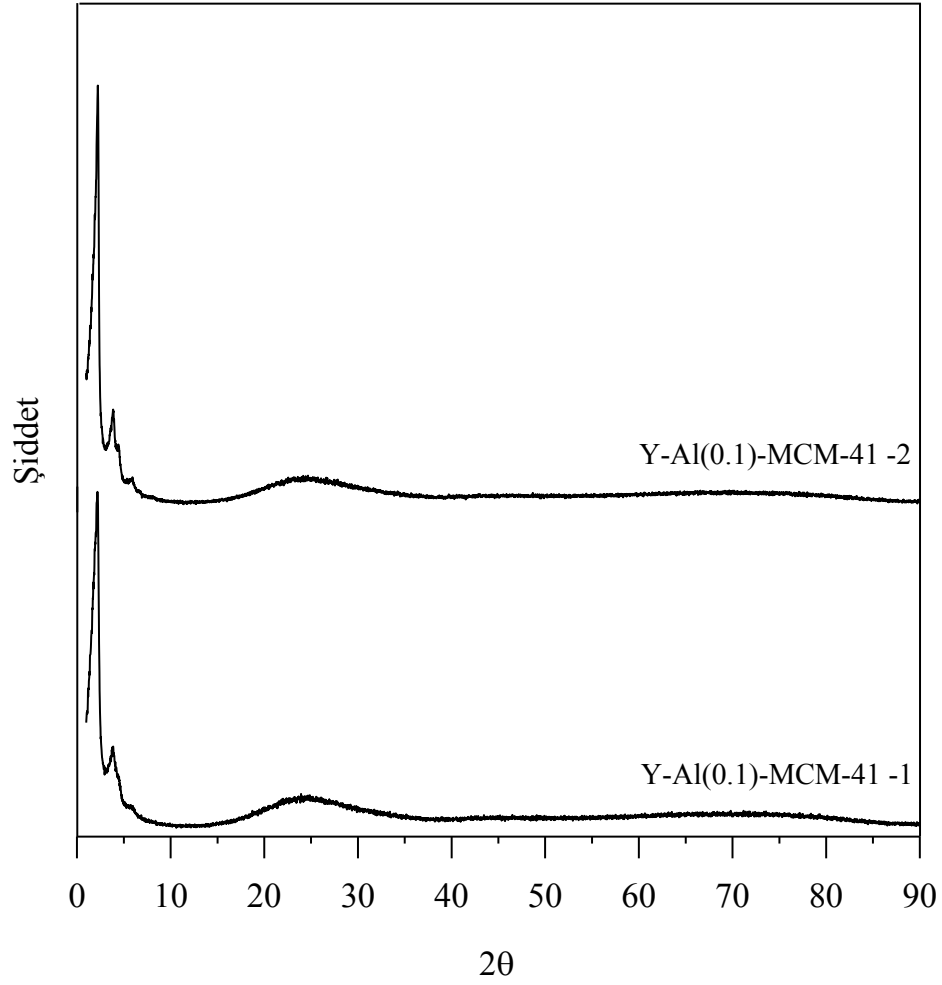
34. Udayakumar, S., Pandurangan, A., Sinha, P. K., "Vapour phase reaction of ethylbenzene with isopropyl acetate over mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 216: 121-130 (2004).
35. Li, K.T., Huang, M. Y., Cheng, W. D., "Vanadium-based mixed oxide catalysts for selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35: 621-626 (1996).
36. Li, K.T., Cheng, W. D., "Selective oxidation of hydrogen sulfide over Bi-Mo catalysts", *Applied catalysis A: General*, 142: 315-326 (1996).
37. Chun, S.W., Jang, J.Y., Park, D.W., Woo, H.C., Chung, J.S., "Selective oxidation of H₂S over TiO₂/SiO₂ catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 16: 235-243 (1998).
38. Uhm, J.H., Shin, M.Y., Zhidong J., Chung, J.S., "Selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over chromium oxide catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 22: 293-303 (1999).
39. Laperdrix, E., Constantin, G., Nguyen, N., Studer, F., Lavalley, J. C., "Study of H₂S selective oxidation on new model catalysts influence of composition", *Catalysis Today*, 61: 149-155 (2000).
40. Li, K. T., Chi, Z. H., "Effect of antimony oxide on magnesium vanadates for the selective oxidation of H₂S to sulfur", *Applied Catalysis B: Environmental*, 31: 173-182 (2001).
41. Shin, M. Y., Park, D.W., Chung, J.S., "Vanadium-containing catalysts for the selective oxidation of H₂S to elemental sulfur in the presence of excess water", *Catalysis Today*, 63: 405-411 (2000).
42. Shin, M. Y., Park, D. W., Chung, J. S., "Development of vanadium based mixed oxide catalyst for selective oxidation of H₂S to sulfur", *Applied Catalysis B: Environmental*, 30: 409-419 (2001).
43. Shin, M. Y., Nam, C. M., Park, D. W., Chung, J. S., "Selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over VO_x/SiO₂ and V₂O₅ catalysts", *Applied catalysis A: General*, 211: 213-225 (2001).
44. Keller, N., Pham-Huu, C., Ledoux, M. J., "Continuous process for selective oxidation of H₂S over SiC-supported iron catalysts into elemental sulfur above its dewpoint", *Applied catalysis A: General*, 217: 205-217 (2001).
45. Yaşyerli, S., Doğu, G., Ar, I., "Activities of copper oxide and Cu-V and Cu-Mo mixed oxides for H₂S removal in the presence and absence of hydrogen and predictions of a deactivation model", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40: 5206-5214 (2001).

46. Park, D. W., Park, B. K., Park, D. K., Woo, H.C., “Vanadium-antimony mixed oxide catalyst for the selective oxidation of H₂S containing excess water and ammonia”, ***Applied catalysis A: General***, 223: 215-224 (2002).
47. Davydov, A. A., Marshneva, V. I., Shepotko, M. L., “Metal oxides in hydrogen sulfide oxidation by oxygen and sulfur dioxide I. Comparison study of the catalytic activity. Mechanism of the interactions between H₂S and SO₂ on some oxides”, ***Applied catalysis A: General***, 244: 93-100 (2003).
48. Jung, S.J., Kim, M.H., Chung, J.K., Moon, M.J. , Chung, J.S., Park, D.W., Woo, H.C., “Catalytic oxidation of H₂S to elemental sulfur over mesoporous Nb/Fe mixed oxides”, ***Studies in Surface Science and Catalysis***, 146:621-624 (2003).
49. Chen, C. L., Wang, C. H., Weng, H. S., “Supported transition metal oxide catalyst for reduction of sulfur dioxide with hydrogen to elemental sulfur”, ***Chemosphere***, 56: 425-431 (2004).
50. Yaşyerli, S., Doğu, G., Ar, L., Doğu, T., “Dynamic analysis of removal and selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over Cu-V and Cu-V-Mo mixed oxides in a fixed bed reactor”, ***Chemical Engineering Science***, 59: 4001-4009 (2004).
51. Lee, E. K., Jung, K. D., Joo, O. S., “Support effects in catalytic wet oxidation of H₂S to sulfur on supported iron oxide catalysts”, ***Applied catalysis A: General***, 284: 1-4 (2005).
52. Yaşyerli, S., Doğu, G., Doğu, T., “Selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over Ce-V mixed oxide and CeO₂ catalysts prepared by the complexation technique”, ***Catalysis Today***, 117:271-278 (2006).
53. Yaşyerli, S., “Cerium–manganese mixed oxides for high temperature H₂S removal and activity comparisons with V–Mn, Zn–Mn, Fe–Mn sorbents”, ***Chemical Engineering and Processing: Process Intensification***, 47 (4):577-584 (2008).
54. Shinkarev, V. V., Glushenkov, A. M., Kuvshinov, D. G., Kuvshinov, G. G., “New effective catalysts based on mesoporous nanofibrous carbon for selective oxidation of hydrogen sulfide”, ***Applied Catalysis B: Environmental***, 85: 180-191 (2009).
55. Eslek Koyuncu, D. D., Yaşyerli, S., “Selectivity and Stability of Iron Oxide Catalyst by Ceria Incorporation for Selective Oxidation of H₂S to Sulfur”, ***Ind. Eng. Chem. Res.***, 48: 5223-5229 (2009).

56. Özaydın, Z., Yaşyerli, S., Doğu, G., “Synthesis and Activity Comparison of Copper-Incorporated MCM-41-Type Sorbents Prepared by One-Pot and Impregnation Procedures for H₂S Removal”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47: 1035-1042 (2008).
57. Stefanic, G., Grzeta, B., Music, S., “Influence of oxygen on the thermal behavior of the ZrO₂-Fe₂O₃ system”, *Materials Chemistry and Physics*, 65: 216-221 (2000).
58. Dai, Q., Wang, X., Chen, G., Zheng, Y., Lu, G., “Direct Synthesis of Cerium(III)-Incorporated SBA-15 Mesoporous Molecular Sieves by Two-step Synthesis Method”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 100: 268-272 (2007).
59. Radhika, T., Sugunan, S., “Structural and Catalytic Investigation of Vanadia Supported on Ceria Promoted With High Surface Area Rice Husk Silica”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 250(1-2): 169-176 (2006).
60. Liu, Y., Feng, W., Li, T., He, H., Dai, W., Huang, W., Cao, Y., Fan K., “Structure And Catalytic Properties Of Vanadium Oxide Supported On Mesocellulous Silica Foams (MCF) For The Oxidative Dehydrogenation Of Propane To Propylene”, *Journal of Catalysis*, 239(1): 125-136 (2006).
61. Jang, M., Park, J. K., Shin E. W., “Lanthanum Functionalized Highly Ordered Mesoporous Media: Implications of Arsenate Removal”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 75(1-2): 159-168 (2004).
62. Liu, Y., Cao, Y., Yi, N., Feng, W., Dai, W., Yan, S., He, H., Huang, W., Fan K., “Vanadium oxide supported on mesoporous SBA-15 as highly selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane”, *Journal of Catalysis*, 224(2): 417-428 (2004).
63. Kuba, S., Heydorn, P. C., Grasselli, R. K., Gates, B. C., Che, M., Knözinger, H., “Redox propeties of tungstated zirconia catalysts: Relevance to the activation of n-alkanes”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3:146-154 (2001).
64. Internet: National Institute of Standarts and Technology (NIST) Chemistry Web Book, “NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database Version 3.5”, <http://srdata.nist.gov/xps/EnergyTypeValSrch.aspx> (2010)

EKLER

EK-1. Y-Al(0,1)-MCM-41-1 ve Y-Al(0,1)-MCM-41-2 malzemelerine ait XRD grafikleri



Şekil 1.1. Y-Al(0,1)-MCM-41-1 ve Y-Al(0,1)-MCM-41-2 numunelerine ait XRD grafikleri

EK-2. Al(0,1)-MCM-41 numunesine ait sentez çözeltisine konan Al kaynağı miktarının hesaplanması

Sodyum silikat $\rightarrow$ % 27 SiO₂ , % 8 Na₂O , % 65 H₂O içerir.

Ortalama molekül ağırlığı=32,88 g/mol

$d_{\text{Sodyum silikat}}=1,391 \text{ g/ml}$

$V_{\text{Sodyum silikat}}=11,3 \text{ ml}$

$m_{\text{Sodyum silikat}}= d_{\text{Sodyum silikat}} * V_{\text{Sodyum silikat}}$

$m_{\text{Sodyum silikat}}= 1,391 \text{ g/ml} * 11,3 \text{ ml} = 15,7183 \text{ g}$

% 27 SiO₂ içeriyor $\rightarrow m_{\text{SiO}_2} = 15,7183 \text{ g} * 0,27$

$m_{\text{SiO}_2} = 4,2439 \text{ g}$

SiO₂' nin molekül ağırlığı = 60,086 g/mol

$n_{\text{SiO}_2} = 4,2439 \text{ g} / 60,086 \text{ g/mol}$

$n_{\text{SiO}_2} = 0,07063 \text{ mol} = n_{\text{Si}}$

$n_{\text{Al}} / n_{\text{Si}} = 0,1$

$n_{\text{Al}} = 0,1 * 0,07063 \text{ mol}$

$n_{\text{Al}} = 0,007063 \text{ mol}$

Al kaynağı: Al(NO₃)₃.9H₂O

$n_{\text{Al}} = n_{\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 0,007063 \text{ mol}$

Al(NO₃)₃.9H₂O molekül ağırlığı = 375,13 g/mol

$m_{\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 0,007063 \text{ mol} * 375,13 \text{ g/mol}$

$m_{\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 2,6495 \text{ g}$

EK-3. Emdirme metodu ile hazırlanan Fe-Zr@MCM-41-5 katalizörünün hazırlanmasında sentez çözeltisine ilave edilen Fe ve Zr kaynaklarının kütlelerinin hesaplanması

Saf-MCM-41-5 numunesinden 1 gram alınmıştır.

$$m_{\text{metal}} = x \text{ g olsun}$$

Ağırlıkça %15 metal içeriyor;

$$\frac{x}{x+1} = 0,15$$

$$0,85x = 0,15$$

$$x = 0,17647 \text{ g metal içermelidir.}$$

Eşmolar oranda metal içerdiğinden;

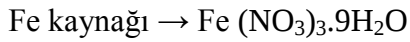
$$n_{\text{Fe}} = n_{\text{Zr}} = n \text{ olsun}$$

$$m_{\text{Fe}} + m_{\text{Zr}} = 0,17647 \text{ g}$$

$$(\text{Fe} = 55,847 \text{ g/mol, Zr} = 91,22 \text{ g/mol})$$

$$55,847 n + 91,22 n = 0,17647$$

$$n = 1,1999 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = n_{\text{Fe}} = n_{\text{Zr}}$$

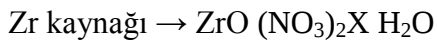


$$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \text{ molekül ağırlığı} = 404 \text{ g/mol}$$

$$n_{\text{Fe}} = n_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 1,1999 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 1,1999 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 404 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 0,4848 \text{ g}$$



$$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \text{ molekül ağırlığı} = 231,23 \text{ g/mol}$$

$$n_{\text{Zr}} = n_{\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}} = 1,1999 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}} = 1,1999 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 231,23 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}} = 0,2775 \text{ g}$$

EK-4. Emdirme metodu ile hazırlanan Fe@Y-Al(0,1)-MCM-41-3 katalizörünün hazırlanmasında sentez çözeltisine ilave edilen Fe kaynağının kütlesinin hesaplanması

Y-Al(0,1)-MCM-41-3 numunesinden 0,5 gram alınmıştır.

$m_{Fe} = x$ g olsun

Ağırlıkça %15 Fe içeriyor

$$\frac{x}{x+0,5} = 0,15$$

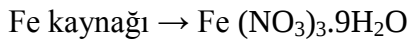
$$0,85x = 0,075$$

$$x = 0,08824 \text{ g Fe}$$

$$(Fe = 55,847 \text{ g/mol})$$

$$n_{Fe} = 0,08824 \text{ g} / 55,847 \text{ g/mol}$$

$$n_{Fe} = 1,580 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$



$$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \text{ molekül ağırlığı} = 404 \text{ g/mol}$$

$$n_{Fe} = n_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O} = 1,580 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O} = 1,580 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 404 \text{ g/mol}$$

$$m_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O} = 0,6383 \text{ g}$$

EK-5. Kompleksleştirme metodu kullanılarak Fe-Zr metal oksit katalizörlerinin hazırlanmasında sentez çözeltisine ilave edilen metal kaynaklarının kütlelerinin hesaplanması

Sitrik asit çözeltisi → 2M ,50 ml

Sitrik asit'in molekül ağırlığı: 210,14 g/mol

$$2M = \frac{X / 210,14\text{g/mol}}{0,05\text{l}}$$

X = 21,014 g %100 saflıkta sitrik asit kullanıldı.

Metal tuzu çözeltisi → 2M

Fe (NO₃)₃.9H₂O → 1M ,50 ml

$$1M = \frac{X / 404\text{g/mol}}{0,05\text{l}}$$

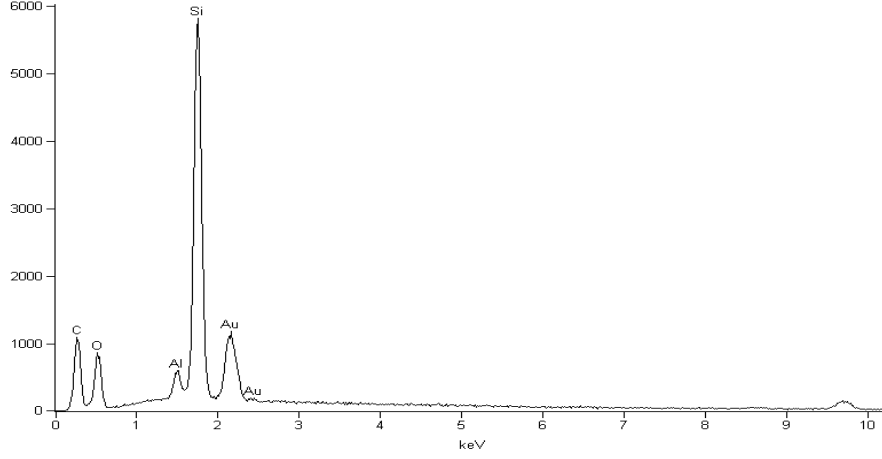
X = 20,2 g Fe (NO₃)₃.9H₂O kullanıldı.

ZrO (NO₃)₂.x H₂O → 1M ,50 ml

$$1M = \frac{X / 231,23\text{g/mol}}{0,05\text{l}}$$

X = 11,562 g ZrO (NO₃)₂.x H₂O kullanıldı.

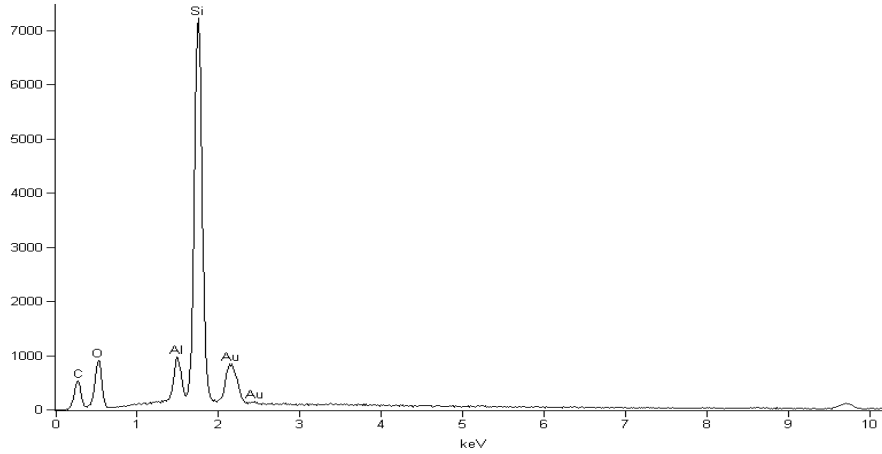
EK-6. Hazırlanan katalizörlerin EDS sonuçları



Şekil 6.1. E-Al(0,05)-MCM-41 katalizörüne ait EDS analizi grafiği

Çizelge 6.1. E-Al(0,05)-MCM-41 katalizörüne ait EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
Al	5.26	5.46
Si	94.74	94.54

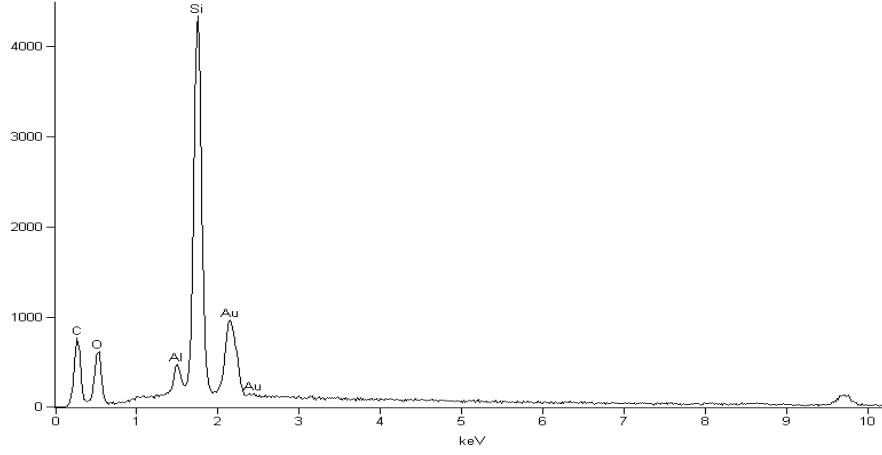


Şekil 6.2. E-Al(0,1)-MCM-41-3 katalizörüne ait EDS analizi grafiği

Çizelge 6.2. E-Al(0,1)-MCM-41-3 katalizörüne ait EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
Al	8.84	9.17
Si	91.16	90.83

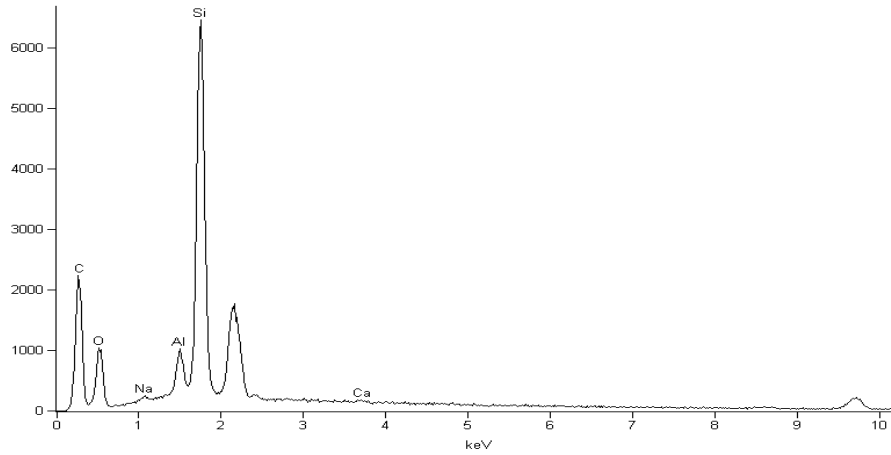
EK-6. (Devam) Hazırlanan katalizörlerin EDS sonuçları



Şekil 6.3. Y-Al(0,05)-MCM-41 katalizörüne ait EDS analizi grafiği

Çizelge 6.3. Y-Al(0,05)-MCM-41 katalizörüne ait EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
Al	5.27	5.47
Si	94.73	94.53

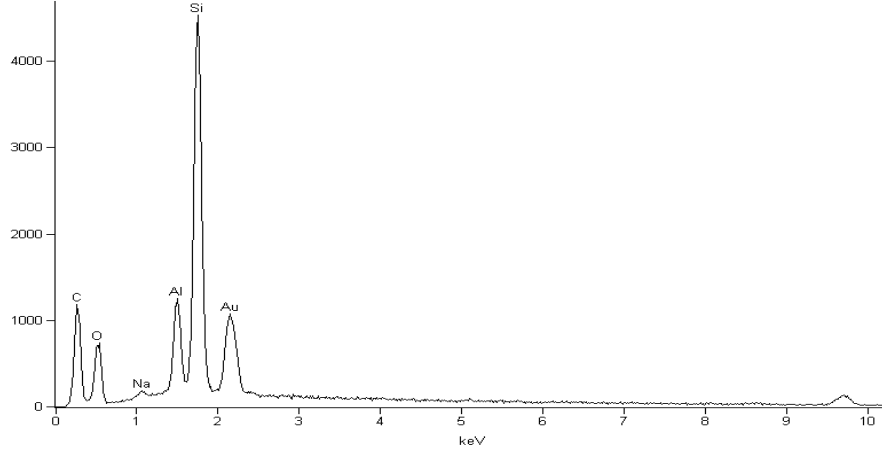


Şekil 6.4. Y-Al(0,1)-MCM-41-3 katalizörüne ait EDS analizi grafiği

Çizelge 6.4. Y-Al(0,1)-MCM-41-3 katalizörüne ait EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
Al	9.69	10.05
Si	90.31	89.95

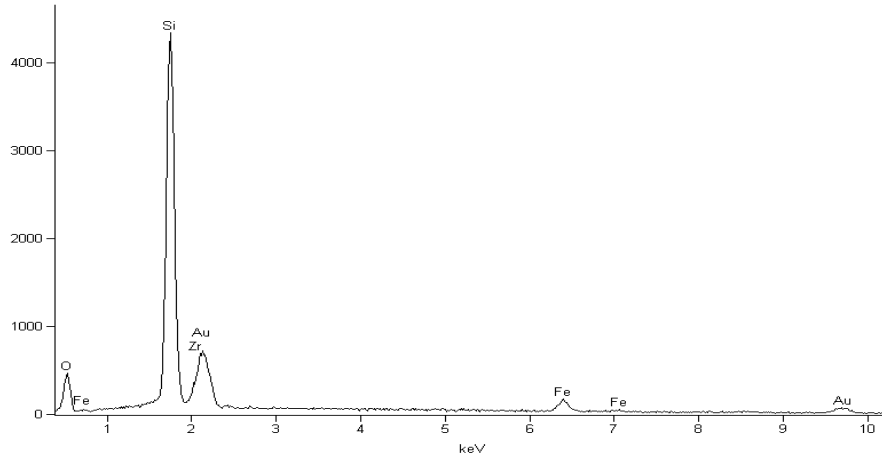
EK-6. (Devam) Hazırlanan katalizörlerin EDS sonuçları



Şekil 6.5. Y-Al(0,2)-MCM-41 katalizörüne ait EDS analizi grafiği

Çizelge 6.5. Y-Al(0,2)-MCM-41 katalizörüne ait EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
Al	16.22	16.78
Si	83.78	83.22

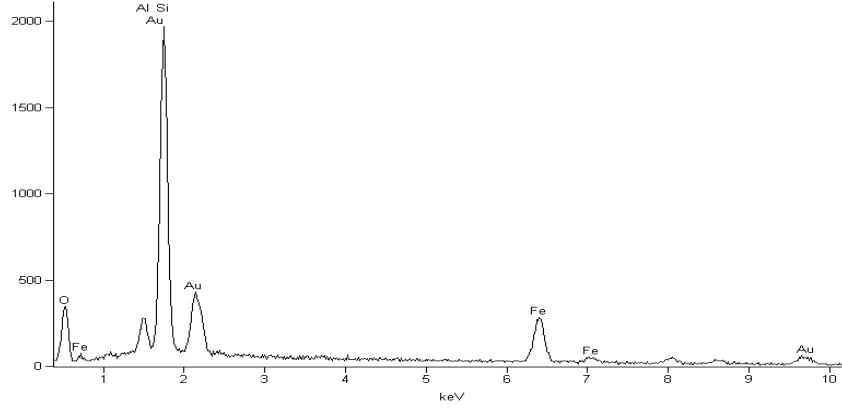


Şekil 6.6. Fe-Zr@MCM-41-5 katalizörüne ait EDS analizi grafiği

Çizelge 6.6. Fe-Zr@MCM-41-5 katalizörüne ait EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
Si	65.69	84.13
Fe	9.38	6.04
Zr	24.93	9.83

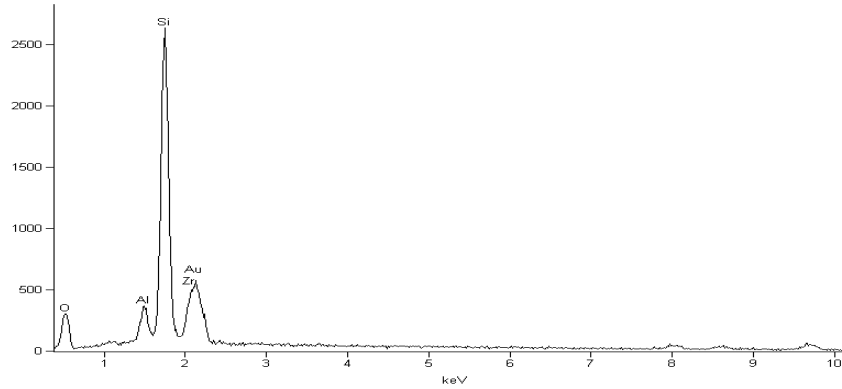
EK-6. (Devam) Hazırlanan katalizörlerin EDS sonuçları



Şekil 6.7. Fe@Al(0,1)-MCM-41-3 katalizörüne ait EDS analizi grafiği

Çizelge 6.7. Fe@Al(0,1)-MCM-41-3 katalizörüne ait EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
O	45.96	63.86
Al	3.96	3.26
Si	32.87	26.02
Fe	17.21	6.85

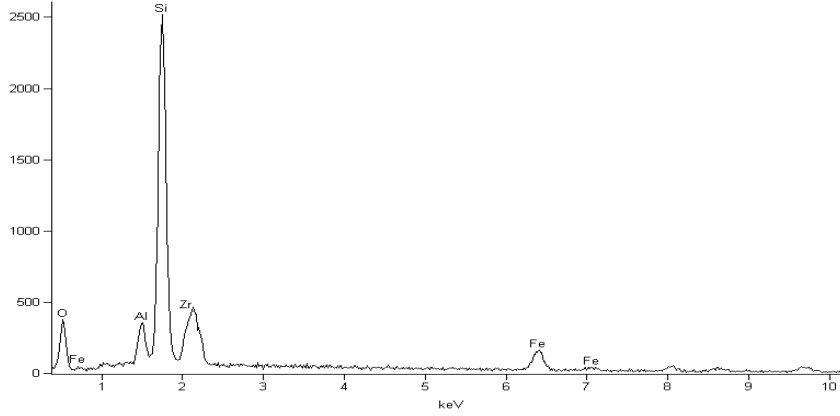


Şekil 6.8. Zr@Al(0,1)-MCM-41-3 katalizörüne ait EDS analizi grafiği

Çizelge 6.8. Zr@Al(0,1)-MCM-41-3 katalizörüne ait EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
O	48.51	67.33
Al	4.09	3.36
Si	32.46	25.67
Zr	14.94	3.64

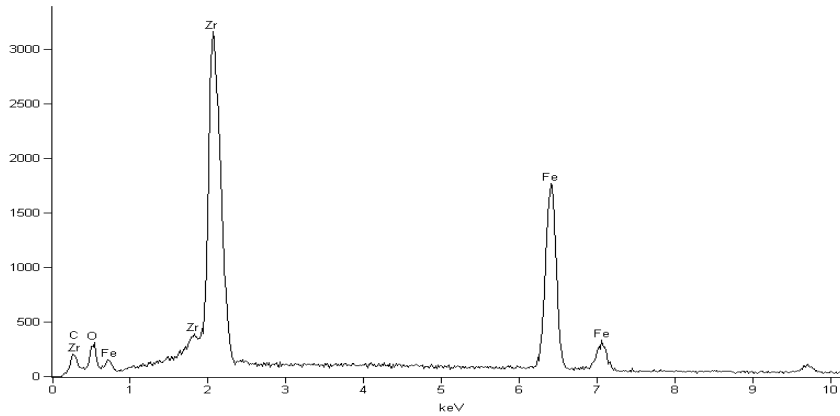
EK-6. (Devam) Hazırlanan katalizörlerin EDS sonuçları



Şekil 6.9. Fe-Zr@Al(0,1)-MCM-41-3 katalizörüne ait EDS analizi grafiği

Çizelge 6.9. Fe-Zr@Al(0,1)-MCM-41-3 katalizörüne ait EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
O	42.66	65.21
Al	3.42	3.10
Si	26.86	23.39
Fe	6.17	2.70
Zr	20.89	5.60

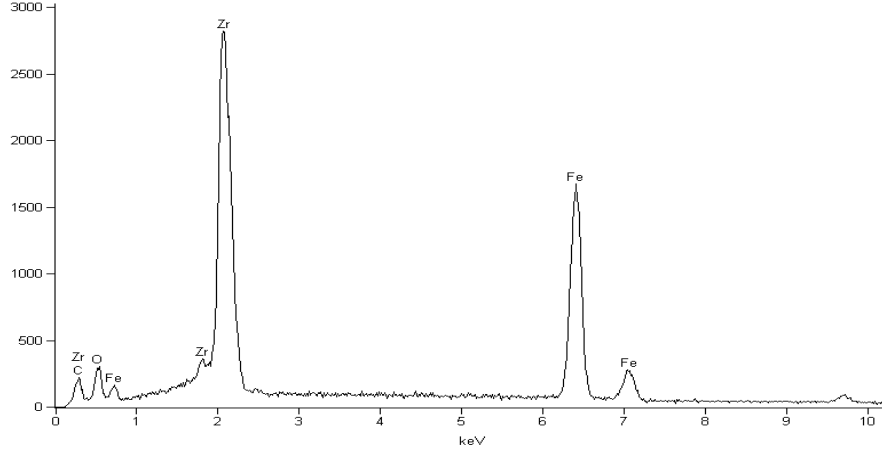


Şekil 6.10. Fe-Zr-1 katalizörüne ait EDS analizi grafiği

Çizelge 6.10 Fe-Zr-1 katalizörüne ait EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
Fe	39.42	51.52
Zr	60.58	48.48

EK-6. (Devam) Hazırlanan katalizörlerin EDS sonuçları



Şekil 6.11. Fe-Zr-2 katalizörüne ait EDS analizi grafiği

Çizelge 6.11. Fe-Zr-2 katalizörüne ait EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
<i>Fe</i>	<i>40.67</i>	<i>52.82</i>
<i>Zr</i>	<i>59.33</i>	<i>47.18</i>

EK-7. Hazırlanan katalizörlerin BET analiz verileri

MCM-41-5Isotherm

P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP
2.3888e-02	182.1438	6.8286e-01	548.7331	6.6828e-01	563.7894
5.0438e-02	209.3464	7.0743e-01	550.2254	6.4388e-01	562.0386
7.5176e-02	226.8293	7.3250e-01	551.7958	6.1808e-01	560.4207
9.7065e-02	239.3980	7.5573e-01	553.7460	5.9373e-01	558.6558
1.2195e-01	251.8008	7.8252e-01	555.4977	5.6898e-01	556.7822
1.4727e-01	263.5238	8.0555e-01	557.2283	5.4390e-01	555.0342
1.7301e-01	274.5452	8.2926e-01	559.5305	5.1944e-01	553.0030
1.9852e-01	285.0718	8.5488e-01	561.9239	4.9513e-01	550.8019
2.2320e-01	295.3968	8.7698e-01	564.6636	4.7586e-01	539.4265
2.4796e-01	305.8206	8.9951e-01	568.6482	4.4927e-01	532.2401
2.7246e-01	316.4287	9.2803e-01	576.5287	4.2168e-01	529.5291
3.0129e-01	331.6922	9.5011e-01	589.2209	3.9742e-01	526.6859
3.2101e-01	353.8562	9.7279e-01	618.9158	3.7518e-01	523.0922
3.4652e-01	465.7953	9.9301e-01	712.8703	3.5311e-01	507.5068
3.7855e-01	523.6750	9.7859e-01	660.9261	3.2899e-01	395.2749
4.0085e-01	527.2260	9.5159e-01	608.1142	3.0419e-01	334.3272
4.2833e-01	530.1026	9.2766e-01	593.6846	2.7675e-01	318.1040
4.5465e-01	532.6501	9.0142e-01	585.1854	2.5317e-01	307.2009
4.8082e-01	534.8151	8.7769e-01	580.7490	2.2796e-01	296.2820
5.0681e-01	536.7582	8.4905e-01	577.4039	2.0188e-01	285.4361
5.3098e-01	538.7888	8.2186e-01	574.6270	1.7642e-01	274.7011
5.5676e-01	540.5696	7.9512e-01	572.3727	1.5135e-01	264.1301
5.8233e-01	542.2062	7.6883e-01	570.6634	1.2672e-01	253.0024
6.0762e-01	543.7913	7.4314e-01	568.8458	1.0230e-01	241.1794
6.3261e-01	545.3365	7.1875e-01	566.9958	7.8375e-02	228.0617
6.5701e-01	547.1785	6.9328e-01	565.4804	4.9452e-02	207.8818

Multipoint BET

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
5.0438e-02	209.3464	2.030E-01
7.5176e-02	226.8293	2.867E-01
9.7065e-02	239.3980	3.593E-01
1.2195e-01	251.8008	4.413E-01
1.4727e-01	263.5238	5.244E-01
1.7301e-01	274.5452	6.097E-01
1.9852e-01	285.0718	6.952E-01
2.2320e-01	295.3968	7.783E-01
2.4796e-01	305.8206	8.626E-01
2.7246e-01	316.4287	9.469E-01
3.0129e-01	331.6922	1.040E+00

EK-7. (Devam) Hazırlanan katalizörlerin BET analiz verileri

Area = 1.032E+03 m²/g

Slope = 3.339E+00

Y - Intercept = 3.417E-02

Correlation Coefficient = 0.999984

C = 9.873E+01

BJH Adsorption Pore Size Distribution

Diameter	Pore Vol	Pore Surf Area	Dv(d)	Ds(d)	Dv(log d)	Ds(log d)
Å	[cc/g]	[m ² /g]	[cc/Å/g]	[m ² /Å/g]	[cc/g]	[m ² /g]
11.91	3.086E-02	1.036E+02	1.581E-02	5.309E+01	4.327E-01	1.453E+03
13.62	4.738E-02	1.521E+02	1.134E-02	3.332E+01	3.553E-01	1.044E+03
14.93	5.706E-02	1.781E+02	8.282E-03	2.219E+01	2.846E-01	7.624E+02
16.14	6.501E-02	1.978E+02	6.295E-03	1.560E+01	2.339E-01	5.795E+02
17.40	7.329E-02	2.168E+02	6.625E-03	1.523E+01	2.653E-01	6.099E+02
18.66	8.048E-02	2.322E+02	5.688E-03	1.219E+01	2.443E-01	5.237E+02
19.92	8.780E-02	2.469E+02	5.802E-03	1.165E+01	2.660E-01	5.342E+02
21.17	9.696E-02	2.642E+02	7.382E-03	1.395E+01	3.598E-01	6.797E+02
22.43	1.074E-01	2.829E+02	8.171E-03	1.457E+01	4.220E-01	7.524E+02
23.73	1.197E-01	3.037E+02	9.413E-03	1.587E+01	5.142E-01	8.668E+02
25.18	1.467E-01	3.465E+02	1.679E-02	2.667E+01	9.734E-01	1.546E+03
26.56	2.140E-01	4.478E+02	5.855E-02	8.817E+01	3.580E+00	5.392E+03
27.91	6.390E-01	1.057E+03	2.734E-01	3.917E+02	1.757E+01	2.517E+04
29.73	8.531E-01	1.345E+03	1.028E-01	1.383E+02	7.036E+00	9.466E+03
31.55	8.640E-01	1.359E+03	7.051E-03	8.940E+00	5.121E-01	6.493E+02
33.34	8.719E-01	1.368E+03	3.889E-03	4.666E+00	2.984E-01	3.581E+02
35.41	8.788E-01	1.376E+03	3.244E-03	3.665E+00	2.645E-01	2.987E+02
37.60	8.842E-01	1.382E+03	2.413E-03	2.567E+00	2.089E-01	2.222E+02
39.96	8.889E-01	1.386E+03	1.910E-03	1.912E+00	1.757E-01	1.759E+02
42.43	8.940E-01	1.391E+03	2.027E-03	1.911E+00	1.980E-01	1.867E+02
45.14	8.981E-01	1.395E+03	1.400E-03	1.241E+00	1.455E-01	1.289E+02
48.20	9.016E-01	1.398E+03	1.114E-03	9.243E-01	1.236E-01	1.026E+02
51.58	9.050E-01	1.400E+03	9.479E-04	7.351E-01	1.125E-01	8.727E+01
55.32	9.082E-01	1.403E+03	8.072E-04	5.837E-01	1.028E-01	7.431E+01
59.45	9.122E-01	1.405E+03	9.173E-04	6.171E-01	1.255E-01	8.445E+01
64.26	9.152E-01	1.407E+03	5.682E-04	3.537E-01	8.402E-02	5.230E+01
69.80	9.179E-01	1.409E+03	4.790E-04	2.745E-01	7.694E-02	4.409E+01
76.17	9.208E-01	1.410E+03	4.101E-04	2.153E-01	7.187E-02	3.774E+01
83.46	9.246E-01	1.412E+03	4.986E-04	2.390E-01	9.575E-02	4.589E+01
92.62	9.276E-01	1.413E+03	2.774E-04	1.198E-01	5.910E-02	2.553E+01
103.68	9.305E-01	1.415E+03	2.579E-04	9.949E-02	6.150E-02	2.373E+01
116.80	9.346E-01	1.416E+03	2.755E-04	9.434E-02	7.399E-02	2.534E+01
134.82	9.385E-01	1.417E+03	1.865E-04	5.532E-02	5.776E-02	1.714E+01
157.98	9.432E-01	1.418E+03	1.853E-04	4.691E-02	6.725E-02	1.703E+01
188.82	9.501E-01	1.420E+03	1.902E-04	4.028E-02	8.241E-02	1.746E+01
246.13	9.640E-01	1.422E+03	1.774E-04	2.884E-02	9.971E-02	1.620E+01
345.24	9.864E-01	1.425E+03	1.867E-04	2.163E-02	1.469E-01	1.702E+01
566.85	1.037E+00	1.428E+03	1.579E-04	1.114E-02	2.003E-01	1.414E+01
1747.31	1.189E+00	1.432E+03	7.443E-05	1.704E-03	2.617E-01	5.992E+00

EK-7. (Devam) Hazırlanan katalizörlerin BET analiz verileri

E-Al(0,1)-MCM-41-3Isotherm

P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP
2.3923e-02	66.5694	6.7418e-01	189.1142	6.7539e-01	290.8093
5.1481e-02	76.0559	7.0073e-01	197.5576	6.5353e-01	288.4193
7.5606e-02	81.7495	7.2519e-01	206.1044	6.2264e-01	284.3935
1.0179e-01	86.8255	7.4797e-01	215.2992	6.0421e-01	281.8672
1.2773e-01	91.3097	7.7437e-01	227.0783	5.7659e-01	277.3530
1.5342e-01	95.3728	7.9855e-01	239.0332	5.5253e-01	272.6534
1.7910e-01	99.1383	8.2295e-01	253.3395	5.2382e-01	265.7143
1.9697e-01	101.8001	8.4620e-01	268.1786	5.0179e-01	258.3726
2.2703e-01	106.1451	8.7448e-01	287.2119	4.7906e-01	228.2108
2.5313e-01	109.9048	8.9652e-01	302.1068	4.5126e-01	154.3784
2.7149e-01	112.5611	9.2309e-01	319.1924	4.2468e-01	140.0841
3.0146e-01	116.8766	9.4745e-01	336.4560	3.9742e-01	133.1970
3.2730e-01	120.7247	9.7158e-01	371.0839	3.7459e-01	128.7710
3.5254e-01	124.4446	9.9107e-01	459.3889	3.4794e-01	124.3976
3.7659e-01	128.2048	9.7849e-01	415.9885	3.2030e-01	120.1155
4.0165e-01	132.0385	9.5306e-01	355.9947	3.0312e-01	117.4645
4.2626e-01	135.8866	9.2826e-01	334.1377	2.7212e-01	112.8891
4.5033e-01	139.8716	9.0388e-01	323.4189	2.5327e-01	110.1505
4.7425e-01	144.1424	8.7756e-01	316.2505	2.2139e-01	105.5264
4.9855e-01	148.4598	8.5374e-01	311.4680	2.0292e-01	102.7790
5.2278e-01	152.9267	8.2498e-01	307.0757	1.7116e-01	98.0852
5.4633e-01	157.7555	7.9572e-01	303.4535	1.5248e-01	95.2827
5.7735e-01	164.2147	7.7707e-01	301.2813	1.2128e-01	90.3111
5.9680e-01	168.7652	7.5372e-01	298.8057	1.0355e-01	87.2260
6.2541e-01	175.5891	7.2885e-01	296.3829	7.3504e-02	81.3547
6.5007e-01	182.2698	6.9476e-01	292.7872	5.3683e-02	76.6341

Multipoint BET

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
5.1481e-02	76.0559	5.710E-01
7.5606e-02	81.7495	8.005E-01
1.0179e-01	86.8255	1.044E+00
1.2773e-01	91.3097	1.283E+00
1.5342e-01	95.3728	1.520E+00
1.7910e-01	99.1383	1.761E+00
1.9697e-01	101.8001	1.928E+00
2.2703e-01	106.1451	2.214E+00
2.5313e-01	109.9048	2.467E+00
2.7149e-01	112.5611	2.649E+00
3.0146e-01	116.8766	2.954E+00

EK-7. (Devam) Hazırlanan katalizörlerin BET analiz verileri

Area = 3.649E+02 m²/g
 Slope = 9.470E+00
 Y - Intercept = 7.538E-02
 Correlation Coefficient = 0.999896
 C = 1.266E+02

BJH Adsorption Pore Size Distribution

Diameter	Pore Vol	Pore Surf Area	Dv(d)	Ds(d)	Dv(log d)	Ds(log d)
Å	[cc/g]	[m ² /g]	[cc/Å/g]	[m ² /Å/g]	[cc/g]	[m ² /g]
11.95	1.584E-02	5.303E+01	7.861E-03	2.632E+01	2.157E-01	7.223E+02
13.66	2.441E-02	7.812E+01	6.062E-03	1.775E+01	1.905E-01	5.579E+02
15.06	3.175E-02	9.762E+01	5.286E-03	1.404E+01	1.832E-01	4.866E+02
16.41	3.842E-02	1.139E+02	5.107E-03	1.245E+01	1.929E-01	4.701E+02
17.70	4.443E-02	1.275E+02	4.748E-03	1.073E+01	1.934E-01	4.371E+02
18.96	4.981E-02	1.388E+02	4.269E-03	9.007E+00	1.863E-01	3.930E+02
20.03	5.409E-02	1.474E+02	4.836E-03	9.656E+00	2.230E-01	4.453E+02
21.23	6.109E-02	1.606E+02	4.624E-03	8.712E+00	2.260E-01	4.257E+02
22.67	6.740E-02	1.717E+02	4.651E-03	8.208E+00	2.427E-01	4.282E+02
23.84	7.199E-02	1.794E+02	4.664E-03	7.826E+00	2.559E-01	4.295E+02
25.16	7.948E-02	1.913E+02	4.485E-03	7.129E+00	2.598E-01	4.129E+02
26.76	8.648E-02	2.018E+02	4.627E-03	6.917E+00	2.850E-01	4.260E+02
28.29	9.315E-02	2.112E+02	4.277E-03	6.048E+00	2.786E-01	3.939E+02
29.86	1.003E-01	2.207E+02	4.542E-03	6.085E+00	3.121E-01	4.182E+02
31.51	1.073E-01	2.297E+02	4.045E-03	5.135E+00	2.934E-01	3.725E+02
33.29	1.144E-01	2.382E+02	3.889E-03	4.673E+00	2.980E-01	3.581E+02
35.15	1.220E-01	2.468E+02	3.979E-03	4.528E+00	3.220E-01	3.664E+02
37.13	1.305E-01	2.560E+02	4.160E-03	4.482E+00	3.556E-01	3.831E+02
39.27	1.388E-01	2.645E+02	3.736E-03	3.806E+00	3.377E-01	3.440E+02
41.60	1.475E-01	2.728E+02	3.582E-03	3.444E+00	3.430E-01	3.298E+02
44.10	1.573E-01	2.817E+02	3.817E-03	3.463E+00	3.875E-01	3.515E+02
47.27	1.702E-01	2.926E+02	3.418E-03	2.892E+00	3.718E-01	3.146E+02
50.47	1.797E-01	3.001E+02	3.581E-03	2.838E+00	4.161E-01	3.298E+02
53.94	1.935E-01	3.104E+02	3.221E-03	2.388E+00	3.999E-01	2.965E+02
58.22	2.075E-01	3.200E+02	3.302E-03	2.269E+00	4.424E-01	3.040E+02
62.69	2.217E-01	3.291E+02	3.019E-03	1.927E+00	4.356E-01	2.780E+02
68.03	2.395E-01	3.395E+02	2.961E-03	1.741E+00	4.636E-01	2.726E+02
74.26	2.574E-01	3.492E+02	2.777E-03	1.496E+00	4.745E-01	2.556E+02
81.04	2.770E-01	3.588E+02	2.760E-03	1.362E+00	5.147E-01	2.540E+02
89.52	3.019E-01	3.700E+02	2.522E-03	1.127E+00	5.194E-01	2.321E+02
100.06	3.270E-01	3.800E+02	2.242E-03	8.964E-01	5.161E-01	2.063E+02
112.78	3.570E-01	3.906E+02	2.107E-03	7.472E-01	5.463E-01	1.938E+02
128.69	3.876E-01	4.002E+02	1.743E-03	5.416E-01	5.155E-01	1.602E+02
152.37	4.259E-01	4.102E+02	1.285E-03	3.374E-01	4.495E-01	1.180E+02
184.30	4.550E-01	4.165E+02	8.518E-04	1.849E-01	3.604E-01	7.823E+01
234.47	4.868E-01	4.220E+02	4.813E-04	8.211E-02	2.581E-01	4.403E+01
326.62	5.177E-01	4.257E+02	2.612E-04	3.199E-02	1.943E-01	2.379E+01
541.99	5.774E-01	4.301E+02	1.909E-04	1.409E-02	2.315E-01	1.708E+01
1434.65	7.212E-01	4.342E+02	9.765E-05	2.723E-03	2.919E-01	8.139E+00

EK-7. (Devam) Hazırlanan katalizörlerin BET analiz verileri

Y-Al(0,05)-MCM-41Isotherm

P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP
2.4215e-02	170.8757	6.7502e-01	490.3321	6.7650e-01	572.2568
5.0304e-02	195.9668	6.9826e-01	494.3248	6.5276e-01	567.9985
7.4899e-02	212.5801	7.2429e-01	498.2053	6.2800e-01	563.6754
9.6215e-02	224.8440	7.4866e-01	502.2940	6.0281e-01	559.2474
1.2740e-01	240.7650	7.7242e-01	506.5728	5.7685e-01	555.0533
1.4831e-01	250.8757	8.0443e-01	513.7879	5.5357e-01	550.6588
1.7145e-01	261.9007	8.2238e-01	518.1050	5.2893e-01	545.9651
2.0199e-01	276.7355	8.4789e-01	525.8276	5.0313e-01	537.2596
2.2150e-01	286.9725	8.7655e-01	537.5499	4.7722e-01	484.1735
2.4716e-01	301.8084	8.9811e-01	550.3760	4.4657e-01	459.4584
2.7475e-01	321.4944	9.2359e-01	572.5375	4.2396e-01	451.8213
2.9651e-01	342.4462	9.4723e-01	609.5513	3.9635e-01	444.4575
3.2237e-01	378.6892	9.7181e-01	678.6039	3.7305e-01	436.4067
3.4810e-01	419.7608	9.9192e-01	785.3024	3.4991e-01	422.3527
3.7480e-01	437.6768	9.7793e-01	736.5565	3.2711e-01	390.4945
3.9930e-01	445.4480	9.5423e-01	672.0205	3.0304e-01	351.2095
4.2129e-01	450.2755	9.2676e-01	642.6414	2.7765e-01	323.3335
4.4641e-01	454.9409	9.0264e-01	627.8957	2.5011e-01	302.4290
4.7116e-01	459.6098	8.7391e-01	614.9448	2.2488e-01	287.4812
4.9802e-01	463.9275	8.5015e-01	607.2124	2.0381e-01	276.3803
5.2334e-01	467.9923	8.2198e-01	599.6728	1.7330e-01	261.5819
5.4990e-01	471.8866	8.0365e-01	595.0825	1.5178e-01	251.4220
5.7458e-01	475.5801	7.6825e-01	588.5023	1.2783e-01	240.1499
5.9847e-01	479.4388	7.5040e-01	584.8400	1.0342e-01	227.8140
6.2472e-01	483.1234	7.2717e-01	580.6429	7.3164e-02	210.9030
6.5025e-01	486.7387	7.0280e-01	576.2806	5.1529e-02	196.4207

Multipoint BET

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
5.0304e-02	195.9668	2.163E-01
7.4899e-02	212.5801	3.047E-01
9.6215e-02	224.8440	3.788E-01
1.2740e-01	240.7650	4.852E-01
1.4831e-01	250.8757	5.554E-01
1.7145e-01	261.9007	6.322E-01
2.0199e-01	276.7355	7.318E-01
2.2150e-01	286.9725	7.933E-01
2.4716e-01	301.8084	8.704E-01
2.7475e-01	321.4944	9.428E-01
2.9651e-01	342.4462	9.848E-01

EK-7. (Devam) Hazırlanan katalizörlerin BET analiz verileri

Area = 1.070E+03 m²/g

Slope = 3.179E+00

Y - Intercept = 7.476E-02

Correlation Coefficient = 0.998326

C = 4.352E+01

BJH Adsorption Pore Size Distribution

Diameter	Pore Vol	Pore Surf Area	Dv(d)	Ds(d)	Dv(log d)	Ds(log d)
Å	[cc/g]	[m ² /g]	[cc/Å/g]	[m ² /Å/g]	[cc/g]	[m ² /g]
11.92	2.987E-02	1.002E+02	1.561E-02	5.235E+01	4.275E-01	1.434E+03
13.60	4.805E-02	1.537E+02	1.255E-02	3.689E+01	3.927E-01	1.154E+03
14.90	6.238E-02	1.921E+02	1.256E-02	3.372E+01	4.307E-01	1.156E+03
16.26	8.192E-02	2.402E+02	1.239E-02	3.047E+01	4.633E-01	1.140E+03
17.56	9.602E-02	2.723E+02	1.368E-02	3.115E+01	5.529E-01	1.259E+03
18.65	1.132E-01	3.093E+02	1.517E-02	3.254E+01	6.510E-01	1.397E+03
19.97	1.401E-01	3.631E+02	1.779E-02	3.563E+01	8.175E-01	1.638E+03
21.22	1.620E-01	4.044E+02	2.230E-02	4.205E+01	1.089E+00	2.054E+03
22.37	1.982E-01	4.691E+02	2.732E-02	4.885E+01	1.407E+00	2.515E+03
23.77	2.548E-01	5.643E+02	3.833E-02	6.451E+01	2.097E+00	3.529E+03
25.11	3.233E-01	6.735E+02	5.666E-02	9.026E+01	3.276E+00	5.218E+03
26.47	4.530E-01	8.696E+02	8.640E-02	1.306E+02	5.264E+00	7.955E+03
28.00	6.038E-01	1.085E+03	9.584E-02	1.369E+02	6.178E+00	8.824E+03
29.66	6.648E-01	1.167E+03	3.524E-02	4.752E+01	2.405E+00	3.244E+03
31.37	6.881E-01	1.197E+03	1.378E-02	1.757E+01	9.951E-01	1.269E+03
33.02	7.011E-01	1.213E+03	8.051E-03	9.754E+00	6.119E-01	7.414E+02
34.81	7.128E-01	1.226E+03	5.953E-03	6.842E+00	4.770E-01	5.482E+02
36.83	7.245E-01	1.239E+03	5.615E-03	6.098E+00	4.761E-01	5.170E+02
39.10	7.345E-01	1.249E+03	4.073E-03	4.166E+00	3.666E-01	3.750E+02
41.60	7.438E-01	1.258E+03	3.668E-03	3.527E+00	3.513E-01	3.377E+02
44.33	7.522E-01	1.266E+03	2.867E-03	2.587E+00	2.926E-01	2.640E+02
47.30	7.601E-01	1.272E+03	2.617E-03	2.213E+00	2.849E-01	2.409E+02
50.41	7.684E-01	1.279E+03	2.584E-03	2.050E+00	2.998E-01	2.379E+02
54.01	7.757E-01	1.284E+03	1.830E-03	1.355E+00	2.275E-01	1.685E+02
58.18	7.826E-01	1.289E+03	1.582E-03	1.088E+00	2.118E-01	1.457E+02
62.79	7.893E-01	1.293E+03	1.386E-03	8.829E-01	2.003E-01	1.276E+02
67.82	7.971E-01	1.298E+03	1.494E-03	8.812E-01	2.332E-01	1.375E+02
73.83	8.039E-01	1.301E+03	1.001E-03	5.422E-01	1.700E-01	9.212E+01
81.02	8.112E-01	1.305E+03	9.581E-04	4.730E-01	1.786E-01	8.818E+01
89.23	8.186E-01	1.308E+03	8.447E-04	3.786E-01	1.734E-01	7.773E+01
101.22	8.316E-01	1.314E+03	8.597E-04	3.398E-01	2.000E-01	7.904E+01
114.15	8.392E-01	1.316E+03	7.056E-04	2.472E-01	1.853E-01	6.494E+01
129.24	8.531E-01	1.321E+03	7.136E-04	2.209E-01	2.120E-01	6.560E+01
154.46	8.744E-01	1.326E+03	6.886E-04	1.783E-01	2.441E-01	6.321E+01
187.16	8.981E-01	1.331E+03	6.878E-04	1.470E-01	2.956E-01	6.317E+01
236.82	9.387E-01	1.338E+03	6.259E-04	1.057E-01	3.391E-01	5.728E+01
326.66	1.006E+00	1.346E+03	5.832E-04	7.142E-02	4.341E-01	5.316E+01
543.92	1.125E+00	1.355E+03	3.741E-04	2.751E-02	4.548E-01	3.344E+01
1549.86	1.298E+00	1.359E+03	1.023E-04	2.641E-03	3.254E-01	8.398E+00

EK-7. (Devam) Hazırlanan katalizörlerin BET analiz verileri

Y-Al(0,1)-MCM-41-3Isotherm

P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP
2.5542e-02	166.8529	6.8218e-01	484.0338	6.6883e-01	555.2899
5.4037e-02	191.2966	7.0659e-01	489.1039	6.4293e-01	550.3406
7.5010e-02	204.0051	7.3159e-01	494.2053	6.1749e-01	545.9155
9.9771e-02	216.7343	7.5634e-01	499.6473	5.9181e-01	541.9904
1.2561e-01	228.4331	7.8028e-01	505.5822	5.6720e-01	537.9348
1.5124e-01	239.3647	8.0386e-01	512.8454	5.4178e-01	533.7899
1.7677e-01	249.7512	8.2768e-01	521.1860	5.1766e-01	529.3382
2.0196e-01	259.9444	8.5056e-01	531.5507	4.9325e-01	524.1329
2.2662e-01	270.2246	8.7105e-01	545.2802	4.7686e-01	467.7101
2.5120e-01	281.1739	8.9926e-01	572.3696	4.4811e-01	447.1063
2.7393e-01	293.5121	9.2098e-01	613.7512	4.2166e-01	439.2029
3.0224e-01	319.1087	9.4815e-01	718.0073	3.9563e-01	431.5990
3.2416e-01	360.7585	9.7097e-01	931.9009	3.7195e-01	422.9203
3.4674e-01	404.9782	9.9129e-01	1368.2391	3.5142e-01	410.2681
3.7668e-01	425.6594	9.7818e-01	1187.1643	3.2518e-01	369.3478
4.0369e-01	433.7899	9.5240e-01	888.3527	3.0408e-01	323.2101
4.3076e-01	440.0507	9.2597e-01	738.1884	2.7869e-01	295.7295
4.5727e-01	445.0773	9.0056e-01	669.6666	2.4580e-01	277.0821
4.8226e-01	449.5193	8.7209e-01	633.2343	2.2306e-01	266.9058
5.0744e-01	454.2971	8.4516e-01	612.5845	1.9837e-01	256.6836
5.3335e-01	458.7826	8.2451e-01	601.8140	1.7329e-01	246.7198
5.5757e-01	462.9831	8.0071e-01	591.3768	1.4827e-01	236.6925
5.8262e-01	467.0048	7.7627e-01	582.1473	1.2346e-01	226.2841
6.0732e-01	471.1739	7.5073e-01	574.2150	9.5776e-02	213.7051
6.3268e-01	475.4662	7.2258e-01	567.2367	7.4947e-02	203.1903
6.5781e-01	479.7657	6.9505e-01	560.7319	4.7527e-02	185.1911

Multipoint BET

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
5.4037e-02	191.2966	2.389E-01
7.5010e-02	204.0051	3.180E-01
9.9771e-02	216.7343	4.091E-01
1.2561e-01	228.4331	5.032E-01
1.5124e-01	239.3647	5.956E-01
1.7677e-01	249.7512	6.879E-01
2.0196e-01	259.9444	7.789E-01
2.2662e-01	270.2246	8.676E-01
2.5120e-01	281.1739	9.546E-01
2.7393e-01	293.5121	1.028E+00
3.0224e-01	319.1087	1.086E+00

EK-7. (Devam) Hazırlanan katalizörlerin BET analiz verileri

Area = 9.759E+02 m²/g

Slope = 3.508E+00

Y - Intercept = 6.087E-02

Correlation Coefficient = 0.998874

C = 5.862E+01

BJH Adsorption Pore Size Distribution

Diameter	Pore Vol	Pore Surf Area	Dv(d)	Ds(d)	Dv(log d)	Ds(log d)
Å	[cc/g]	[m ² /g]	[cc/Å/g]	[m ² /Å/g]	[cc/g]	[m ² /g]
12.10	2.561E-02	8.467E+01	1.260E-02	4.167E+01	3.502E-01	1.158E+03
13.72	3.616E-02	1.154E+02	8.636E-03	2.517E+01	2.727E-01	7.949E+02
14.99	4.645E-02	1.429E+02	7.806E-03	2.082E+01	2.693E-01	7.185E+02
16.31	5.555E-02	1.652E+02	6.973E-03	1.711E+01	2.617E-01	6.419E+02
17.59	6.533E-02	1.874E+02	7.745E-03	1.761E+01	3.136E-01	7.131E+02
18.85	7.529E-02	2.086E+02	7.948E-03	1.687E+01	3.448E-01	7.318E+02
20.10	8.667E-02	2.312E+02	9.117E-03	1.815E+01	4.218E-01	8.395E+02
21.35	1.004E-01	2.570E+02	1.103E-02	2.067E+01	5.419E-01	1.016E+03
22.61	1.181E-01	2.884E+02	1.391E-02	2.462E+01	7.240E-01	1.281E+03
23.85	1.448E-01	3.331E+02	2.189E-02	3.671E+01	1.202E+00	2.016E+03
25.25	2.225E-01	4.561E+02	4.914E-02	7.784E+01	2.856E+00	4.524E+03
26.68	3.737E-01	6.827E+02	1.179E-01	1.768E+02	7.243E+00	1.086E+04
28.02	5.362E-01	9.148E+02	1.177E-01	1.680E+02	7.588E+00	1.083E+04
29.68	6.043E-01	1.007E+03	3.507E-02	4.727E+01	2.396E+00	3.229E+03
31.59	6.261E-01	1.034E+03	1.160E-02	1.469E+01	8.437E-01	1.068E+03
33.54	6.409E-01	1.052E+03	7.317E-03	8.728E+00	5.649E-01	6.738E+02
35.62	6.512E-01	1.063E+03	4.850E-03	5.447E+00	3.976E-01	4.466E+02
37.77	6.598E-01	1.073E+03	3.916E-03	4.147E+00	3.405E-01	3.606E+02
40.06	6.692E-01	1.082E+03	3.944E-03	3.939E+00	3.637E-01	3.632E+02
42.59	6.772E-01	1.089E+03	2.975E-03	2.793E+00	2.916E-01	2.739E+02
45.32	6.844E-01	1.096E+03	2.617E-03	2.310E+00	2.730E-01	2.410E+02
48.27	6.905E-01	1.101E+03	1.947E-03	1.613E+00	2.163E-01	1.792E+02
51.58	6.969E-01	1.106E+03	1.829E-03	1.419E+00	2.171E-01	1.684E+02
55.30	7.030E-01	1.110E+03	1.537E-03	1.112E+00	1.956E-01	1.415E+02
59.54	7.088E-01	1.114E+03	1.285E-03	8.637E-01	1.761E-01	1.183E+02
64.26	7.142E-01	1.117E+03	1.087E-03	6.767E-01	1.608E-01	1.001E+02
69.61	7.212E-01	1.122E+03	1.232E-03	7.078E-01	1.973E-01	1.134E+02
75.93	7.276E-01	1.125E+03	9.273E-04	4.885E-01	1.620E-01	8.535E+01
83.43	7.343E-01	1.128E+03	8.183E-04	3.923E-01	1.571E-01	7.531E+01
92.23	7.416E-01	1.131E+03	7.755E-04	3.363E-01	1.646E-01	7.137E+01
102.72	7.515E-01	1.135E+03	8.591E-04	3.345E-01	2.030E-01	7.905E+01
115.79	7.628E-01	1.139E+03	7.732E-04	2.671E-01	2.059E-01	7.112E+01
132.23	7.779E-01	1.144E+03	8.273E-04	2.503E-01	2.515E-01	7.608E+01
152.17	8.001E-01	1.149E+03	1.024E-03	2.692E-01	3.582E-01	9.416E+01
184.79	8.454E-01	1.159E+03	1.039E-03	2.249E-01	4.401E-01	9.526E+01
233.67	9.190E-01	1.172E+03	1.360E-03	2.327E-01	7.282E-01	1.247E+02
325.67	1.105E+00	1.195E+03	1.431E-03	1.758E-01	1.059E+00	1.301E+02
537.34	1.475E+00	1.222E+03	1.262E-03	9.396E-02	1.522E+00	1.133E+02
1455.23	2.185E+00	1.242E+03	4.603E-04	1.265E-02	1.385E+00	3.808E+01

EK-7. (Devam) Hazırlanan katalizörlerin BET analiz verileri

Y-Al(0,2)-MCM-41Isotherm

P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP
2.4109e-02	92.2981	6.7280e-01	268.8882	6.7516e-01	296.6310
5.2569e-02	106.1692	6.9628e-01	272.8003	6.5004e-01	293.5511
7.6786e-02	114.3466	7.3011e-01	278.6454	6.2400e-01	290.5431
1.0279e-01	121.6153	7.4729e-01	282.1597	5.9763e-01	287.7300
1.2860e-01	128.0150	7.7752e-01	288.6230	5.7320e-01	285.1917
1.4749e-01	132.3748	8.0182e-01	295.1805	5.4703e-01	282.6486
1.7727e-01	139.2728	8.2502e-01	302.1917	5.2264e-01	280.0703
1.9646e-01	143.7470	8.5075e-01	312.2188	4.9791e-01	277.3961
2.2642e-01	150.7332	8.7379e-01	322.8514	4.7734e-01	263.1645
2.5147e-01	157.1462	8.9925e-01	338.1901	4.5402e-01	244.3962
2.7433e-01	164.3355	9.2368e-01	360.0926	4.2691e-01	237.2236
2.9603e-01	176.7460	9.4671e-01	393.4808	3.9265e-01	231.4633
3.2276e-01	202.8514	9.7153e-01	492.1725	3.7494e-01	228.3770
3.4837e-01	222.3259	9.9150e-01	779.5798	3.4769e-01	221.1102
3.7351e-01	229.4697	9.7689e-01	650.6406	3.2718e-01	207.6310
3.9749e-01	233.3498	9.5344e-01	465.9521	3.0301e-01	183.7476
4.2387e-01	236.8402	9.2841e-01	397.4616	2.7765e-01	164.2348
4.5008e-01	240.0511	9.0198e-01	363.0208	2.5112e-01	155.3080
4.7480e-01	243.2843	8.7660e-01	346.7173	2.2267e-01	148.3112
5.0048e-01	246.3610	8.5202e-01	334.4041	2.0397e-01	144.0002
5.2587e-01	249.3834	8.2185e-01	324.0447	1.7195e-01	136.7409
5.5009e-01	252.4840	7.9746e-01	317.2604	1.5275e-01	132.3968
5.7561e-01	255.4936	7.7126e-01	311.0671	1.2118e-01	125.1997
6.0023e-01	258.5687	7.5073e-01	307.6869	1.0275e-01	120.7454
6.2365e-01	261.8994	7.2801e-01	303.7971	7.2268e-02	112.1883
6.4869e-01	265.3546	7.0275e-01	300.0224	5.1573e-02	105.1926

Multipoint BET

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
5.2569e-02	106.1692	4.181E-01
7.6786e-02	114.3466	5.820E-01
1.0279e-01	121.6153	7.537E-01
1.2860e-01	128.0150	9.224E-01
1.4749e-01	132.3748	1.046E+00
1.7727e-01	139.2728	1.238E+00
1.9646e-01	143.7470	1.361E+00
2.2642e-01	150.7332	1.554E+00
2.5147e-01	157.1462	1.710E+00
2.7433e-01	164.3355	1.841E+00
2.9603e-01	176.7460	1.904E+00

EK-7. (Devam) Hazırlanan katalizörlerin BET analiz verileri

Area = 5.457E+02 m²/g

Slope = 6.270E+00

Y - Intercept = 1.115E-01

Correlation Coefficient = 0.998760

C = 5.723E+01

BJH Adsorption Pore Size Distribution

Diameter	Pore Vol	Pore Surf Area	Dv(d)	Ds(d)	Dv(log d)	Ds(log d)
Å	[cc/g]	[m ² /g]	[cc/Å/g]	[m ² /Å/g]	[cc/g]	[m ² /g]
11.99	1.483E-02	4.947E+01	7.175E-03	2.394E+01	1.976E-01	6.592E+02
13.73	2.204E-02	7.050E+01	5.117E-03	1.491E+01	1.616E-01	4.709E+02
15.12	2.792E-02	8.603E+01	4.269E-03	1.129E+01	1.485E-01	3.929E+02
16.46	3.304E-02	9.849E+01	3.949E-03	9.599E+00	1.496E-01	3.636E+02
17.57	3.658E-02	1.065E+02	3.800E-03	8.649E+00	1.537E-01	3.499E+02
18.77	4.397E-02	1.223E+02	5.059E-03	1.078E+01	2.185E-01	4.657E+02
19.97	4.964E-02	1.337E+02	5.976E-03	1.197E+01	2.748E-01	5.503E+02
21.20	5.933E-02	1.519E+02	6.417E-03	1.211E+01	3.131E-01	5.908E+02
22.61	7.058E-02	1.718E+02	8.659E-03	1.532E+01	4.506E-01	7.973E+02
23.87	8.705E-02	1.994E+02	1.343E-02	2.251E+01	7.381E-01	1.237E+03
25.09	1.268E-01	2.628E+02	3.297E-02	5.258E+01	1.904E+00	3.036E+03
26.46	2.215E-01	4.059E+02	6.100E-02	9.219E+01	3.716E+00	5.616E+03
28.02	2.908E-01	5.049E+02	4.424E-02	6.315E+01	2.854E+00	4.074E+03
29.62	3.124E-01	5.341E+02	1.330E-02	1.796E+01	9.071E-01	1.225E+03
31.26	3.220E-01	5.463E+02	5.781E-03	7.397E+00	4.160E-01	5.323E+02
33.05	3.295E-01	5.554E+02	3.887E-03	4.705E+00	2.957E-01	3.579E+02
35.05	3.359E-01	5.627E+02	3.113E-03	3.553E+00	2.512E-01	2.867E+02
37.14	3.426E-01	5.699E+02	3.166E-03	3.409E+00	2.707E-01	2.915E+02
39.38	3.484E-01	5.758E+02	2.454E-03	2.493E+00	2.225E-01	2.260E+02
41.85	3.540E-01	5.811E+02	2.156E-03	2.060E+00	2.077E-01	1.985E+02
44.48	3.598E-01	5.864E+02	2.169E-03	1.951E+00	2.220E-01	1.997E+02
47.37	3.649E-01	5.907E+02	1.637E-03	1.382E+00	1.785E-01	1.507E+02
50.60	3.701E-01	5.948E+02	1.568E-03	1.239E+00	1.826E-01	1.443E+02
54.05	3.761E-01	5.992E+02	1.689E-03	1.250E+00	2.102E-01	1.556E+02
57.95	3.819E-01	6.033E+02	1.367E-03	9.438E-01	1.824E-01	1.259E+02
62.42	3.879E-01	6.071E+02	1.269E-03	8.130E-01	1.822E-01	1.168E+02
67.35	3.946E-01	6.111E+02	1.304E-03	7.745E-01	2.022E-01	1.201E+02
74.44	4.044E-01	6.163E+02	1.087E-03	5.840E-01	1.861E-01	9.998E+01
81.64	4.105E-01	6.193E+02	1.125E-03	5.515E-01	2.115E-01	1.036E+02
90.07	4.214E-01	6.241E+02	9.496E-04	4.217E-01	1.967E-01	8.734E+01
101.58	4.328E-01	6.287E+02	9.915E-04	3.904E-01	2.317E-01	9.122E+01
114.33	4.450E-01	6.329E+02	8.747E-04	3.060E-01	2.300E-01	8.047E+01
131.41	4.629E-01	6.384E+02	8.810E-04	2.682E-01	2.661E-01	8.099E+01
153.96	4.816E-01	6.432E+02	7.544E-04	1.960E-01	2.669E-01	6.933E+01
186.49	5.087E-01	6.490E+02	6.729E-04	1.443E-01	2.878E-01	6.174E+01
238.08	5.474E-01	6.555E+02	6.154E-04	1.034E-01	3.354E-01	5.635E+01
325.03	6.060E-01	6.627E+02	5.278E-04	6.496E-02	3.912E-01	4.814E+01
538.76	7.759E-01	6.754E+02	5.368E-04	3.986E-02	6.463E-01	4.799E+01
1488.21	1.243E+00	6.879E+02	2.952E-04	7.935E-03	9.079E-01	2.440E+01

EK-7. (Devam) Hazırlanan katalizörlerin BET analiz verileri

Fe-Zr@MCM-41-5Isotherm

P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP
2.4339e-02	159.9023	6.8650e-01	430.2645	6.6367e-01	443.2968
4.8340e-02	180.4568	7.1026e-01	431.5903	6.3933e-01	441.9033
7.6106e-02	196.7097	7.3568e-01	433.5903	6.1380e-01	440.5484
1.0338e-01	209.5645	7.6097e-01	434.9645	5.8914e-01	439.0226
1.2979e-01	220.3119	7.8671e-01	436.3387	5.6414e-01	437.4097
1.5529e-01	230.1848	8.1086e-01	437.9226	5.3892e-01	435.8258
1.8052e-01	239.5236	8.3427e-01	439.7806	5.1389e-01	434.1839
2.0545e-01	248.9042	8.6015e-01	443.2355	4.8961e-01	432.2129
2.3015e-01	258.5171	8.8576e-01	446.2678	4.7144e-01	421.9161
2.5490e-01	269.1555	9.0791e-01	450.4516	4.4208e-01	416.5193
2.7773e-01	281.8519	9.3062e-01	457.6387	4.1477e-01	414.3871
2.9674e-01	302.3358	9.5150e-01	470.5839	3.8927e-01	412.2516
3.2604e-01	380.8290	9.7240e-01	504.3484	3.6531e-01	409.4194
3.5505e-01	407.8419	9.9274e-01	612.5677	3.4223e-01	403.4226
3.8459e-01	411.6000	9.7574e-01	531.5355	3.2615e-01	385.9677
4.0952e-01	414.1581	9.4599e-01	481.6935	3.0316e-01	320.8626
4.3542e-01	416.0742	9.2236e-01	469.4807	2.7671e-01	282.3300
4.6144e-01	417.8774	8.9381e-01	461.8677	2.5213e-01	268.3564
4.8552e-01	419.5194	8.6695e-01	457.4935	2.2566e-01	256.9735
5.1173e-01	421.0871	8.4031e-01	454.6710	1.9849e-01	246.3113
5.3588e-01	422.4355	8.1534e-01	452.5419	1.7091e-01	235.8781
5.6093e-01	423.7742	7.8948e-01	450.4968	1.4475e-01	225.9029
5.8823e-01	425.0516	7.6401e-01	449.3226	1.1974e-01	215.7171
6.1140e-01	426.4710	7.3920e-01	447.7129	9.5559e-02	205.2536
6.3412e-01	427.7774	7.1357e-01	446.3290	7.2370e-02	193.7019
6.6423e-01	429.1516	6.9009e-01	444.8613	4.3339e-02	175.4855

Multipoint BET

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
4.8340e-02	180.4568	2.252E-01
7.6106e-02	196.7097	3.351E-01
1.0338e-01	209.5645	4.402E-01
1.2979e-01	220.3119	5.417E-01
1.5529e-01	230.1848	6.390E-01
1.8052e-01	239.5236	7.359E-01
2.0545e-01	248.9042	8.312E-01
2.3015e-01	258.5171	9.253E-01
2.5490e-01	269.1555	1.017E+00
2.7773e-01	281.8519	1.092E+00
2.9674e-01	302.3358	1.117E+00

EK-7. (Devam) Hazırlanan katalizörlerin BET analiz verileri

Area = 9.263E+02 m²/g

Slope = 3.700E+00

Y - Intercept = 5.925E-02

Correlation Coefficient = 0.998663

C = 6.346E+01

BJH Adsorption Pore Size Distribution

Diameter	Pore Vol	Pore Surf Area	Dv(d)	Ds(d)	Dv(log d)	Ds(log d)
Å	[cc/g]	[m ² /g]	[cc/Å/g]	[m ² /Å/g]	[cc/g]	[m ² /g]
11.87	2.614E-02	8.811E+01	1.470E-02	4.957E+01	4.010E-01	1.352E+03
13.57	4.370E-02	1.399E+02	1.070E-02	3.152E+01	3.340E-01	9.842E+02
15.12	5.687E-02	1.747E+02	9.125E-03	2.414E+01	3.174E-01	8.398E+02
16.50	6.697E-02	1.992E+02	7.616E-03	1.846E+01	2.892E-01	7.011E+02
17.79	7.783E-02	2.236E+02	8.653E-03	1.945E+01	3.544E-01	7.966E+02
19.04	8.878E-02	2.466E+02	8.835E-03	1.856E+01	3.872E-01	8.135E+02
20.28	1.019E-01	2.726E+02	1.063E-02	2.097E+01	4.962E-01	9.787E+02
21.52	1.176E-01	3.017E+02	1.251E-02	2.325E+01	6.199E-01	1.152E+03
22.79	1.387E-01	3.386E+02	1.633E-02	2.866E+01	8.569E-01	1.504E+03
24.05	1.713E-01	3.929E+02	2.653E-02	4.413E+01	1.469E+00	2.443E+03
25.20	2.411E-01	5.037E+02	6.582E-02	1.045E+02	3.818E+00	6.061E+03
26.58	5.455E-01	9.618E+02	1.783E-01	2.683E+02	1.091E+01	1.642E+04
28.33	6.466E-01	1.105E+03	5.633E-02	7.952E+01	3.674E+00	5.186E+03
30.21	6.581E-01	1.120E+03	5.860E-03	7.760E+00	4.075E-01	5.396E+02
32.07	6.655E-01	1.129E+03	4.190E-03	5.226E+00	3.093E-01	3.858E+02
33.93	6.704E-01	1.135E+03	2.524E-03	2.976E+00	1.972E-01	2.324E+02
35.97	6.749E-01	1.140E+03	2.125E-03	2.363E+00	1.760E-01	1.957E+02
38.10	6.790E-01	1.144E+03	1.908E-03	2.003E+00	1.673E-01	1.757E+02
40.42	6.826E-01	1.148E+03	1.442E-03	1.427E+00	1.341E-01	1.327E+02
42.95	6.856E-01	1.150E+03	1.175E-03	1.094E+00	1.161E-01	1.082E+02
45.66	6.884E-01	1.153E+03	9.826E-04	8.609E-01	1.033E-01	9.047E+01
48.85	6.909E-01	1.155E+03	6.990E-04	5.724E-01	7.859E-02	6.435E+01
52.26	6.939E-01	1.157E+03	9.140E-04	6.996E-01	1.099E-01	8.415E+01
55.73	6.966E-01	1.159E+03	7.330E-04	5.261E-01	9.402E-02	6.749E+01
60.28	6.989E-01	1.161E+03	4.313E-04	2.862E-01	5.983E-02	3.970E+01
65.36	7.009E-01	1.162E+03	4.128E-04	2.527E-01	6.210E-02	3.801E+01
70.56	7.032E-01	1.163E+03	4.094E-04	2.321E-01	6.649E-02	3.769E+01
77.02	7.071E-01	1.165E+03	5.478E-04	2.845E-01	9.708E-02	5.042E+01
84.90	7.093E-01	1.166E+03	2.548E-04	1.200E-01	4.976E-02	2.344E+01
94.53	7.113E-01	1.167E+03	1.873E-04	7.926E-02	4.073E-02	1.723E+01
106.14	7.137E-01	1.168E+03	1.935E-04	7.291E-02	4.722E-02	1.780E+01
120.14	7.167E-01	1.169E+03	1.888E-04	6.285E-02	5.214E-02	1.736E+01
139.29	7.228E-01	1.171E+03	2.681E-04	7.698E-02	8.578E-02	2.463E+01
166.92	7.277E-01	1.172E+03	1.501E-04	3.598E-02	5.752E-02	1.379E+01
204.14	7.348E-01	1.173E+03	1.688E-04	3.307E-02	7.906E-02	1.549E+01
260.26	7.473E-01	1.175E+03	1.783E-04	2.740E-02	1.062E-01	1.632E+01
355.94	7.700E-01	1.178E+03	1.872E-04	2.104E-02	1.519E-01	1.707E+01
567.40	8.280E-01	1.182E+03	1.924E-04	1.356E-02	2.453E-01	1.729E+01
1692.22	1.003E+00	1.186E+03	8.981E-05	2.123E-03	3.071E-01	7.260E+00

EK-7. (Devam) Hazırlanan katalizörlerin BET analiz verileri

Fe-Zr@Al(0,1)-MCM-41-3Isotherm

P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP
2.5637e-02	64.4099	6.7788e-01	156.2764	6.7600e-01	161.6610
4.9776e-02	72.6600	7.0079e-01	158.6819	6.4853e-01	159.3624
7.7303e-02	79.3103	7.2633e-01	161.0912	6.2335e-01	157.0952
1.0387e-01	84.6845	7.4951e-01	163.5789	5.9816e-01	154.9804
1.2281e-01	88.2237	7.7279e-01	166.4602	5.7197e-01	152.9870
1.5301e-01	93.5862	7.9632e-01	169.8266	5.4579e-01	151.2490
1.7224e-01	97.1432	8.2288e-01	174.9987	5.2065e-01	149.4472
2.0108e-01	102.9000	8.4955e-01	180.9518	4.9565e-01	147.6988
2.2560e-01	108.5232	8.7537e-01	189.6245	4.7258e-01	142.8123
2.4870e-01	114.6536	8.9989e-01	202.0587	4.5053e-01	140.2477
2.7270e-01	121.2182	9.2127e-01	218.9035	4.2417e-01	137.8748
2.9861e-01	127.4561	9.4717e-01	254.7262	3.9660e-01	135.8905
3.2148e-01	130.9179	9.7206e-01	338.0613	3.7145e-01	134.0013
3.5018e-01	133.7275	9.9211e-01	579.2960	3.4640e-01	132.0626
3.7852e-01	135.7392	9.7874e-01	467.3898	3.2282e-01	129.7759
4.0466e-01	137.4628	9.5340e-01	308.7810	3.0135e-01	126.7936
4.3076e-01	139.0561	9.2828e-01	248.5541	2.7478e-01	120.7551
4.5448e-01	140.8253	8.9917e-01	217.5737	2.5126e-01	114.1694
4.8063e-01	142.4407	8.7478e-01	201.9100	2.2550e-01	107.3970
5.0518e-01	143.9583	8.5113e-01	192.2125	1.9894e-01	101.1995
5.2986e-01	145.5567	8.2302e-01	183.6232	1.7046e-01	95.5095
5.5551e-01	147.1017	7.9809e-01	178.1917	1.5185e-01	92.2257
5.7854e-01	149.0352	7.7113e-01	173.2151	1.2074e-01	86.8725
6.0455e-01	150.7705	7.5065e-01	170.5176	1.0211e-01	83.4810
6.2898e-01	152.5319	7.2832e-01	167.4550	7.1319e-02	77.1918
6.5392e-01	154.3546	7.0249e-01	164.4524	4.9680e-02	71.9538

Multipoint BET

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
4.9776e-02	72.6600	5.768E-01
7.7303e-02	79.3103	8.452E-01
1.0387e-01	84.6845	1.095E+00
1.2281e-01	88.2237	1.270E+00
1.5301e-01	93.5862	1.545E+00
1.7224e-01	97.1432	1.714E+00
2.0108e-01	102.9000	1.957E+00
2.2560e-01	108.5232	2.148E+00
2.4870e-01	114.6536	2.310E+00
2.7270e-01	121.2182	2.475E+00
2.9861e-01	127.4561	2.673E+00

EK-7. (Devam) Hazırlanan katalizörlerin BET analiz verileri

Area = 4.037E+02 m²/g

Slope = 8.408E+00

Y - Intercept = 2.197E-01

Correlation Coefficient = 0.998298

C = 3.926E+01

BJH Adsorption Pore Size Distribution

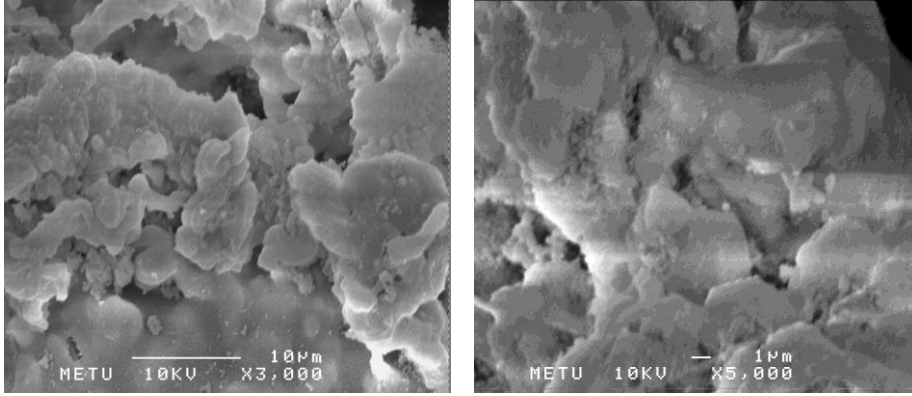
Diameter	Pore Vol	Pore Surf Area	Dv(d)	Ds(d)	Dv(log d)	Ds(log d)
Å	[cc/g]	[m ² /g]	[cc/Å/g]	[m ² /Å/g]	[cc/g]	[m ² /g]
11.97	1.405E-02	4.694E+01	7.997E-03	2.673E+01	2.200E-01	7.352E+02
13.65	2.528E-02	7.987E+01	6.957E-03	2.038E+01	2.185E-01	6.401E+02
15.16	3.507E-02	1.057E+02	6.977E-03	1.841E+01	2.434E-01	6.421E+02
16.34	4.206E-02	1.228E+02	7.323E-03	1.793E+01	2.755E-01	6.743E+02
17.56	5.344E-02	1.487E+02	7.639E-03	1.740E+01	3.087E-01	7.031E+02
18.78	6.216E-02	1.673E+02	9.241E-03	1.968E+01	3.995E-01	8.509E+02
19.97	7.809E-02	1.992E+02	1.117E-02	2.238E+01	5.133E-01	1.028E+03
21.30	9.563E-02	2.322E+02	1.418E-02	2.663E+01	6.950E-01	1.305E+03
22.51	1.164E-01	2.690E+02	1.733E-02	3.080E+01	8.983E-01	1.596E+03
23.75	1.391E-01	3.073E+02	1.774E-02	2.988E+01	9.701E-01	1.634E+03
25.11	1.604E-01	3.412E+02	1.478E-02	2.354E+01	8.543E-01	1.361E+03
26.50	1.709E-01	3.571E+02	7.914E-03	1.195E+01	4.828E-01	7.288E+02
28.04	1.780E-01	3.672E+02	4.032E-03	5.752E+00	2.603E-01	3.713E+02
29.85	1.820E-01	3.726E+02	2.166E-03	2.902E+00	1.488E-01	1.994E+02
31.68	1.852E-01	3.765E+02	1.725E-03	2.178E+00	1.258E-01	1.589E+02
33.57	1.878E-01	3.796E+02	1.333E-03	1.588E+00	1.030E-01	1.227E+02
35.50	1.912E-01	3.835E+02	1.808E-03	2.037E+00	1.477E-01	1.665E+02
37.58	1.937E-01	3.862E+02	1.118E-03	1.189E+00	9.669E-02	1.029E+02
39.87	1.960E-01	3.885E+02	9.855E-04	9.887E-01	9.046E-02	9.075E+01
42.29	1.984E-01	3.908E+02	9.550E-04	9.032E-01	9.298E-02	8.793E+01
45.01	2.004E-01	3.926E+02	6.928E-04	6.158E-01	7.177E-02	6.379E+01
47.88	2.038E-01	3.954E+02	1.188E-03	9.924E-01	1.309E-01	1.094E+02
51.10	2.061E-01	3.972E+02	6.395E-04	5.005E-01	7.522E-02	5.888E+01
54.79	2.085E-01	3.989E+02	6.283E-04	4.587E-01	7.923E-02	5.785E+01
58.86	2.108E-01	4.005E+02	5.285E-04	3.591E-01	7.160E-02	4.865E+01
63.43	2.133E-01	4.021E+02	5.233E-04	3.300E-01	7.640E-02	4.818E+01
68.43	2.171E-01	4.043E+02	7.182E-04	4.198E-01	1.131E-01	6.611E+01
74.43	2.203E-01	4.060E+02	4.686E-04	2.518E-01	8.026E-02	4.313E+01
81.46	2.236E-01	4.077E+02	4.670E-04	2.293E-01	8.753E-02	4.298E+01
89.45	2.277E-01	4.095E+02	4.684E-04	2.095E-01	9.641E-02	4.311E+01
99.16	2.326E-01	4.114E+02	4.563E-04	1.841E-01	1.041E-01	4.199E+01
112.18	2.409E-01	4.144E+02	5.398E-04	1.925E-01	1.392E-01	4.964E+01
130.15	2.503E-01	4.173E+02	4.558E-04	1.401E-01	1.363E-01	4.190E+01
154.43	2.650E-01	4.211E+02	5.253E-04	1.361E-01	1.863E-01	4.825E+01
188.13	2.868E-01	4.257E+02	5.530E-04	1.176E-01	2.387E-01	5.074E+01
234.76	3.168E-01	4.308E+02	5.572E-04	9.494E-02	2.999E-01	5.109E+01
322.65	3.802E-01	4.387E+02	5.201E-04	6.447E-02	3.817E-01	4.732E+01
546.81	5.236E-01	4.492E+02	4.393E-04	3.214E-02	5.363E-01	3.923E+01
1581.59	9.146E-01	4.591E+02	2.243E-04	5.674E-03	7.262E-01	1.837E+01

EK-8. Fe₂O₃ için XRD literatür verisiP39-0238.DSP: Fe₂O₃ - Iron Oxide

47 DSPACE 1,54060 HKL CU RIR= 0

4.70000	1	2	0	0
3.83800	15	2	1	1
2.71400	100	2	2	2
2.51300	1	3	2	1
2.35000	16	4	0	0
2.21600	5	4	1	1
2.10200	1	4	2	0
2.00500	10	3	3	2
1.91900	1	4	2	2
1.84400	9	4	3	1
1.71700	4	5	2	1
1.66200	40	4	4	0
1.61200	2	4	3	3
1.56700	1	6	0	0
1.52500	5	6	1	1
1.48700	1	6	2	0
1.45100	4	5	4	1
1.41700	19	6	2	2
1.38700	5	6	3	1
1.35700	3	4	4	4
1.33000	1	5	4	3
1.30400	1	6	4	0
1.28000	3	7	2	1
1.25700	1	6	4	2
1.19400	1	6	5	1
1.17600	3	8	0	0
1.15800	2	8	1	1
1.14100	1	8	2	0
1.12400	1	6	5	3
1.10800	1	6	6	0
1.09300	2	8	3	1
1.07900	4	6	6	2
1.05100	2	8	4	0
1.03800	1	8	3	3
1.02600	1	8	4	2
1.01400	1	9	2	1
1.00200	1	6	6	4
0.99100	1	8	5	1
0.97000	1	9	3	2
0.95900	3	8	4	4
0.95000	1	9	4	1
0.94000	1	8	6	0
0.93100	1	7	7	2
0.92200	2	8	6	2
0.91300	1	9	4	3
0.90500	2	6	6	6
0.89600	2	9	5	2

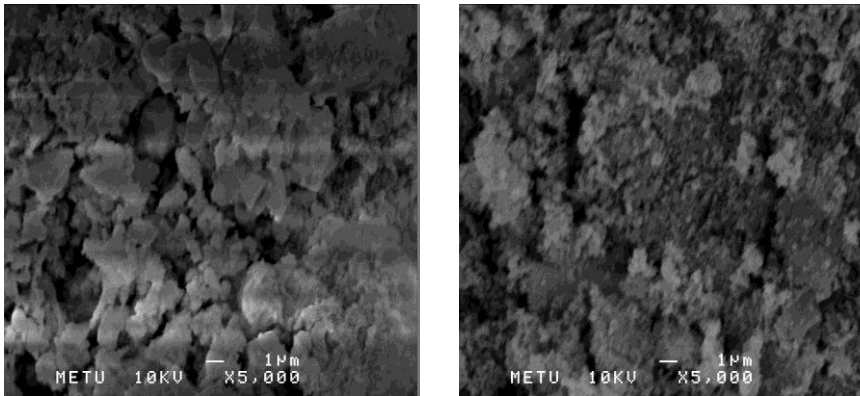
EK-9. Hazırlanan katalizörlerin SEM fotoğrafları



(a)

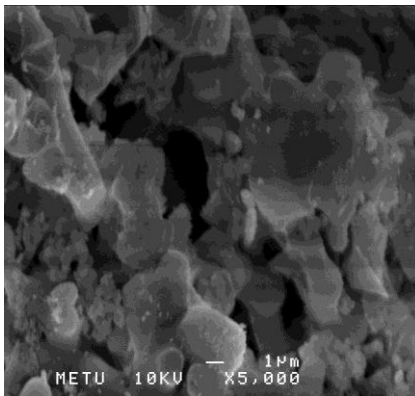
(b)

Resim 9.1. Saf MCM-41-5 malzemesinin SEM fotoğrafı,
a) 3000 büyütme, b) 5000 büyütme



(a)

(b)



(c)

Resim 9.2. Reçete-2 ile sentezlenen Al-MCM-41 numunelerinin SEM fotoğrafları
a) Y-Al(0,05)-MCM-41 (x5000) b) Y-Al(0,1)-MCM-41-3 (x5000)
c) Y-Al(0,2)-MCM-41 (x5000)

EK-10. NIST XPS database

Element	Spectral Line	Formula	Energy (eV)
O	1s	SiO ₂	532.5
O	1s	SiO ₂	532.8
O	1s	SiO ₂	532.9
O	1s	SiO ₂	533
O	1s	SiO ₂	534.3
Si	2p	SiO ₂	103.0
Si	2p	SiO ₂	103.4
Si	2p	SiO ₂	103.6
Si	2p	SiO ₂	104.0
Fe	2p _{3/2}	Fe ₂ O ₃	709.90
Fe	2p _{3/2}	Fe ₂ O ₃	710.40
Fe	2p _{3/2}	Fe ₂ O ₃	710.80
Fe	2p _{3/2}	Fe ₂ O ₃	710.90
Fe	2p _{3/2}	Fe ₂ O ₃	711.00
Zr	3d	ZrO ₂	182.20

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KOPRAMAN, Eda
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 23.08.1978 Ankara
 Medeni hali : Evli
 Telefon : (0312) 484 42 98
 e-mail : eda_gorgulu@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi Kimya Müh. Anabilim Dalı	2010
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü Ortaöğretim Alan Öğretmenliği (Tezsiz)	2004
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Müh. Bölümü	2001
Lise	Özel Yüce Fen Lisesi	1996

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2005-Devam Ediyor	Özel Yüce Okulları	Kimya Öğretmeni
2003-2005	Seçkinler Dershanesi	Kimya Öğretmeni

Yabancı Dil

İngilizce